



TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Kemian ja materiaalitieteiden tiedekunta
Materiaalitekniikan koulutusohjelma

Lotta Rintala

**KUPARIKAPSELIN KORROOSIO YDINPOLTTOAINEEN
LOPPUSIJOITUKSEN ALKUVAIHEESSA**

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin
tutkintoa varten Espoossa 24.2.2009.

Valvoja

Dosentti Jari Aromaa

Ohjaaja

Dosentti Jari Aromaa

ESIPUHE

Tämä diplomityö on tehty Teknillisen korkeakoulun korroosion ja materiaalikemian laboratoriossa. Kiitokset työn rahoituksesta Kansallisen Ydinjätehuollon Tutkimusohjelmalle.

Paljon kiitoksia työni ohjaajalle ja valvojalle TkT Jari Aromaalle sekä professori Olof Forsénille minulle suodusta luottamuksesta ja vapaudesta työn sisällön ja aikataulun suhteen. Jarille erityiskiitokset kärsivällisestä neuvomisesta ja avustasi tutkimuslaitteiden käytön kanssa. TkT Antero Pehkosta haluan kiittää kehittäivistä keskusteluista, jotka ovat tukeneet diplomityön valmistumista ajallaan.

Kiitos TkT Erkki Heikinheimolle näytteideni tutkimisesta pyyhkäisyelektronimikroskoopilla ja avusta tulosten analysoinnissa. Kiitos myös TkT Nóra Schreithoferille näytteideni pinnankarheusarvojen mittaamisesta ja Jesse Syrénille avusta röntgen-diffraktiolaitteen käytössä.

DI Jaakko Leino ansaitsee myös kiitokset kiinnostuksesta diplomityötäni kohtaan ja niistä monista aihettani koskevista kiperistä kysymyksistä, jotka auttoivat löytämään työn punaisen langan yhä uudelleen. Koko laboratorion henkilökuntaa haluan kiittää innostavasta ja mukavasta työilmapiiristä.

Lopuksi suuret kiitokset avopuolisolleni Mikolle loputtomasta kannustuksesta ja tuesta opiskelujeni päättövaiheen aikana.

Otaniemessä 30.1.2009


Lotta Rintala



TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Kemian ja materiaalitieteiden tiedekunta
Koulutus-/tutkinto-ohjelma:
Materiaalitekniikka

DIPLOMITYÖN TIIVISTELMÄ

Tekijä

Lotta Rintala

Diplomityön nimi

Kuparikapselin korroosio ydinpolttoaineen loppusijoituksen alkuvaiheessa

Tiivistelmä

Käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoituksessa Suomessa ja Ruotsissa on suunniteltu käytettävän kuparista kapselia eristämään ydinpolttoaine ympäristöstään. Diplomityössä tutkittiin loppusijoituksen alkuvaiheen mahdollisia korroosiomuotoja ja -nopeuksia.

Kirjallisuudessa perehdyttiin aluksi kuparin korroosiomekanismeihin ja -nopeuksiin eri ympäristöissä. Erityisesti tarkasteltiin korroosiota kondenssin alla. Tämän jälkeen tutustuttiin käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoitus suunnitelmaan sekä loppusijoitustilaan korroosioympäristönä sekä yleisesti että tarkemmin alkuvaiheen eli noin 100 ensimmäisen käyttövuoden aikana.

Kokeellisessa osassa karakterisoitiin ilma-atmosfäärissä lämpötiloissa 75 - 80 °C ja 95 - 100 °C hapetetuille kuparipinnoille kasvaneiden oksidikerrosten paksuus, koostumus ja pinnan rakenne. Massanmuutosmittausten avulla selvitettiin hapettuneen oksidipinnan ominaisuuksien vaikutus massanmuutokseen tai pinnan ohenemaan synteettisen pohjaveden kaasufaasissa lämpötilassa 80 °C. Lisäksi mitattiin hapettuneen oksidipinnan korroosionopeuden ero synteettisen pohjaveden upotusaltistuksessa ja kaasufaasissa ja tutkittiin kloridien vaikutusta kuparin korroosionopeuteen.

Tulosten perusteella hapetetuille kuparipinnoille kasvaa 5 - 90 nm paksuinen oksidikerros, joka koostuu pääosin kuparin oksidista CuO. Sekä korkeampi hapetuslämpötila että pidempi hapetusaika kasvattavat kerroksen paksuutta. Pidettäessä ilma-atmosfäärissä hapetettuja näytteitä synteettisen pohjaveden kaasufaasissa 80 °C:ssa vain lämpötilassa 75 - 80 °C 1 - 3 vuorokautta hapetettujen näytteiden oksidikerros kasvoi. Kasvunopeudeksi laskettiin noin 5 - 10 µm vuodessa. Muiden hapetettujen näytteiden muutokset olivat pienempiä.

Konservatiivisena arviona kuparikapselin yleiselle korroosiolle on pidetty nopeutta 0,04 µm/v. Tutkimuksissa saatiin tulokseksi yli satakertaisia nopeuksia edelliseen verrattuna. Nopeudet ovat todennäköisesti yliarvioituja, mutta niiden perusteella ei kuitenkaan voida sulkea pois mahdollisuutta, että yleisen korroosion nopeus olisi loppusijoituksen alkuvaiheessa huomattavasti konservatiivisena pidettyä arviota suurempaa.

Työn valvoja

Dosentti Jari Aromaa

Työn ohjaaja

Dosentti Jari Aromaa

Professuuri

Korroosio ja hydrometallurgia

Koodi

MT-85

Sivumäärä

60

Kieli

suomi

Avainsanat

kuparikapseli, korroosio, ydinpolttoaine, loppusijoitus, alkuvaihe

Päiväys

24.2.2009



HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
Faculty of Chemistry and Materials Sciences
Degree Programme:
Material Science and Engineering

ABSTRACT OF MASTER'S THESIS

Author Lotta Rintala	
Title of Thesis Corrosion of the copper canister in the early stage of nuclear waste final disposal	
Abstract <p>It's planned in Finland and Sweden to use canisters made of copper in used nuclear fuel disposal to separate nuclear fuel from it's environment. The aim of this study was to examine possible corrosion mechanisms and rates in early stage of nuclear waste final disposal.</p> <p>In the theoretical part the corrosion mechanisms and rates of copper are discussed. Especially the corrosion in water vapour was considered. The plan for the spent nuclear fuel disposal as well as disposal site as a corrosion environment in general and more precisely in the first 100 years was discussed.</p> <p>In the experimental part the copper oxides on the copper surfaces which were oxidized in the temperatures 75-80 °C and 95-100 °C were characterized by thickness, composition and the structure of the surface. The effect of oxidized surface on the mass change or thinning in the gas phase of synthetic ground water at 80 °C was determined by using quartz crystal microbalance. The difference in corrosion rate between immersion in synthetic ground water and ground water vapour was measured. The effect of chlorides on the corrosion rate of copper was studied.</p> <p>Based on the results a 5-90 nm thick oxide layer grows on the copper surfaces. The oxide layer consists mostly of CuO. Increasing oxidation temperature or time increased thickness of the oxide film. In gas phase above synthetic ground water at 80 °C the oxide film continued to grow only for samples that have been oxidized in air 75-80 °C 1 - 3 days. The growth rate was calculated to be 5 - 10 µm. The weight changes of other oxidized samples were smaller.</p> <p>A conservative estimated for general corrosion of copper canister is 0.04 µm/y. In this study corrosion rates that were hundred times higher were measured. The high corrosion rates are probably overestimated. The results do not exclude the possibility that corrosion rates in the early stage of final disposal can be higher than the generally accepted estimate.</p>	
Supervisor Docent Jari Aromaa	Instructor Docent Jari Aromaa
Chair Corrosion and hydrometallurgy	Chair code MT-85
Pages 60	Language Finnish
Keywords copper canister, corrosion, nuclear waste, disposal, early stage	Date 24.2.2009

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	2
TEOREETTINEN OSA	3
2. KUPARIN KORROOSIOMEKANISMIT JA –NOPEUDET.....	3
2.1. Kuparin ilmastollinen korroosio	5
2.2. Kuparin korroosio merivedessä.....	5
2.3. Kuparin korroosio maa- ja kallioperässä.....	6
2.4. Kuparin korroosio kondenssin alla	6
3. KÄYTETYN YDINPOLTTOAINEEN LOPPUSIJOITUSSUUNNITELMA	10
3.1. Ydinjätteen loppusijoituksessa käytettävät kuparikapselit.....	12
4. LOPPUSIJOITUSTILA KORROOSIOYMPÄRISTÖNÄ.....	15
4.1. Mahdolliset korroosiomekanismit ja arviot korroosionopeuksista	15
4.2. Pohjaveden koostumus loppusijoitusvyvydellä.....	17
4.3. Arvioidut korroosionopeudet	19
KOKEELLINEN OSA.....	21
5. KOEMATERIAALIT	21
5.1. Näytteet	21
5.2. Liuokset.....	22
6. TUTKIMUSMENETELMÄT JA –LAITTEET	24
6.1. Kvartsikidemikrovaaka	25
6.2. Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM).....	28
6.3. Syklovoltametria (Double Sweep Cyclic Voltammetry)	30
6.4. Röntgendiffraktio	33
6.5. Atomivoimamikroskooppi	33
7. KOETULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU.....	34
7.1. Syklovoltametria (Double Sweep Cyclic Voltammetry)	34
7.2. Röntgendiffraktio	35
7.3. Pyyhkäisyelektronimikroskooppi.....	36
7.3.1. Kuvat kuparipinnoista eri hapetusajoilla.....	36
7.3.2. Viiva-analyysin tulokset	40
7.3.3. Ohutkalvoanalyysin tulokset.....	42
7.4. Atomivoimamikroskooppi	43
7.5. Kvartsikidemikrovaaka	46
7.5.1. Massanmuutoskokeiden tulokset	46
7.5.2. Määritetyt korroosionopeudet	50
8. JOHTOPÄÄTÖKSET	54
9. YHTEENVETO	56
LÄHDELUETTELO.....	58

SYMBOLIT, VAKIOT JA TERMIT

A	pinta-ala	cm ²
n	ainemäärä	mol
I	virta	mA, A
m	massa	µg, g
ρ	tiheys	g/cm ³
h	korkeus	nm, µm, cm
T	lämpötila	°C
t	aika	s, h
z	elektronien lukumäärä yksikköreaktiossa	
F	Faradayn vakio	96500 C/mol, As/mol

Bentoniitti Luonnosta löytyvä savilaji, joka on syntynyt vulkaanisen tuhkan muuntumistuloksena. Bentoniittisaven erityisominaisuutena on sen paisuminen kostumisen (vettymisen) seurauksena. Bentoniittia on suunniteltu käytettäväksi puskurimateriaalina loppusijoituskapselin ja kallioperän välissä sekä yhtenä loppusijoitustilojen täyttömateriaalina.

Käytetty ydinpolttoaine Ydinpolttoainetta sanotaan käytetyksi, kun se on poistettu reaktorista. Käytetty polttoaine on voimakkaasti säteilevää.

1. JOHDANTO

Käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoitus aiotaan toteuttaa Suomessa ja Ruotsissa sijoittamalla käytetty ydinpolttoaine kapseloituna 420 metrin syvyyteen Olkiluodon peruskallioon. Kapseli koostuu valurautaisesta sisärakenteesta ja kuparisesta ulkovaipasta. Kupari antaa kapselille korroosiosuojan ja estää pohjaveden pääsyn kontaktiin loppusijoitetun polttoaineen kanssa. Suunniteltu pitkä käyttöikä asettaa kuparikapselin laadulle ja korroosionkestolle korkeat vaatimukset.

Loppusijoituksen alkuvaiheessa tapahtuvan korroosion on oletettu olevan luonteeltaan vesiliuoksessa tapahtuvaa korroosiota. Vähemmälle huomiolle on jäänyt mahdollinen kaasufaasissa tapahtuva korroosio. Ennen bentoniittipuskurin turpoamista kiinni kuparikapseliin niiden välillä on ohut kaasutila. Kapselin pinta on loppusijoituksen alussa kuuma ja kaasutilassa oletetaan tapahtuvan liuoksen haihtumista säilytysonkalon alaosassa ja tiivistymistä onkalon yläosassa. Haihtuminen ja tiivistyminen johtavat liuoksen epäpuhtauksien rikastumiseen kapselin yläosan pinnalle. Tällä on vaikutusta korroosion etenemiseen. Diplomityössä tutkittiin tämän loppusijoituksen alkuvaiheessa mahdollisesti esiintyvän kuparin kaasufaasikorroosion nopeutta.

Diplomityön tavoitteena oli kasvattaa kuparipinnoitetuille kvartsikiteille oksidikerroksia ja karakterisoida muodostuvat kerrokset paksuuden, koostumuksen ja pinnan rakenteen suhteen. Loppusijoituksessa käytettävä kupari on erittäin puhdasta ja hapetonta (Cu-OF), johon mikroseostetaan 30-70 ppm fosforia. Mikroseostuksen valmistus ei ole sähkösaostamalla mahdollista, joten loppusijoituksessa käytettävän materiaalin mikrorakenteen vaikutus jäi tutkimusmahdollisuuksien ulkopuolelle. Lisäksi sähkösaostettu pinnoite ei vastaa rakenteeltaan mekaanisesti valmistettua kappaletta.

Tämän jälkeen haluttiin selvittää, kuinka hapettuneen oksidipinnan ominaisuudet vaikuttavat massanmuutokseen tai pinnan ohenemaan kaasufaasissa. Työssä mitattiin myös hapettuneen oksidipinnan korroosionopeuden ero upotuksessa ja kaasufaasissa kvartsikidemikrova'alla. Erityisesti tavoitteena oli selvittää, onko kaasufaasissa kondenssin alla tapahtuva korroosio nopeampaa kuin upotusrasituksessa.

TEOREETTINEN OSA

2. KUPARIN KORROOSIOMEKANISMIT JA –NOPEUDET

Kupari on melko jalo metalli ja sen pyrkimys reagoida ympäristön kanssa on vähäinen. Niinpä kuparimetallien korroosionkestävyys on tavallisesti hyvä niin ilmassa, maassa kuin vedessäkin. Merkittävää korroosiota esiintyy vasta, kun ympäristössä on runsaasti hapettavaa ainesta, esimerkiksi happipitoista vettä tai hapettavaa happoa. Kuparimetalleilla on esiintyy lähes kaikkia tavallisimpia metallien korroosiomuotoja. Muita metalleja tyypillisempiä korroosiomekanismeja kuparimetalleille ovat eroosiokorroosio, jännityskorroosio ja valikoiva korroosio. Viimeistä esiintyy messingillä, siten että sen epäjalompi ainesosa, sinkki, liukenee pois metallista ja huokoinen kupari jää jäljelle. [Tunturi 1988]

Kuparin eroosiokorroosiota ilmenee usein vettä johtavissa putkissa, kun virtausnopeus on suuri. Sille altistuvat erityisesti alueet, joissa virtaus on häiriintynyt, esimerkiksi huonosti tehdyissä liitoksissa tai taiteissa. Jatkuvan virtauksen tapauksessa lämpötiloissa 10-90 °C käytetään sallitun virtauksen mitoitusarvona enintään 0,5 m/s [Tunturi 1988]. Useimmissa tapauksissa kupari kestää tätä nopeampaaakin virtausta. Eroosiokorroosion ei pitäisi tulla kysymykseen ydinpolttoaineen loppusijoitustiloissa, koska sylinterimäisessä kuparikapselissa ei ole eroosiokorroosiolle altistavia muotoja. Lisäksi pohjaveden virtaus kapselin läheisyydessä on eroosiokorroosiolle altistaviin nopeuksiin verrattuna olematonta viimeistään bentoniitin turvottua kiinni kapselin pintaan.

Kuparimetallista valmistetuissa tuotteissa voi ilmetä jännityskorroosiota, jos niissä on tietyn kriittisen rajan ylittäviä vetojännityksiä ja ne ovat samanaikaisesti syövyttävässä ympäristössä, jossa on joko ammoniakkia ja kosteutta, typpioksideja, asetaatti-ioneja tai elohopeaa. Nämä vetojännitykset voivat kohdistua kappaleeseen joko ulkopuolelta tai olla kappaleen sisäisiä jännityksiä, jotka ovat peräisin aikaisemmasta muokkauskäsittelystä [Tunturi 1988]. Jännityskorroosiota pidetään epätodennäköisenä kuparikapselin korroosiomuotona, sillä Olkiluodon pohjavedet eivät sisällä loppusijoitusvyödyllä korkeita pitoisuuksia sille altistavia aineita. Suurimmillaan jännityskorroosion mahdollisuus on

muutaman sadan vuoden sisällä kapselin sijoittamisesta, kun läsnä on happea (O_2) ja muita hapettimia kuten kuparin korroosiossa syntyneitä Cu^{2+} -ioneja [Pastina & Hellä 2006].

Upotusrasituksessa kuparimetalleilla voi esiintyä myös pistekorroosiota. Tällöin syöpyminen keskittyy pienille alueille metallin pinnalle, jolloin syntyy paikallisia kuoppamaisia syvänteitä. Pistesyöpymä etenee harvoin massiivisten rakenteiden läpi, sillä normaalisti se pysähtyy kuoppien saavuttaessa tietyn syvyyden. Kuparimetallien pistesyöpymätapauksessa korroosiokohta on usein sakkanystyröiden peitossa. [Tunturi 1988]

Kuparin pistekorroosio käyttövesissä jaetaan kolmeen tyyppiin sen mukaan, millaisesta vedestä on kyse. Tyypin 1 pistekorroosiota esiintyy kylmissä ($<30\text{ }^{\circ}C$) vesissä pH-alueella 6,5-7,8 [Sosa 1999]. Sitä voi esiintyä paikallisesti kuumennettujen kovien putkien ja pehmeäksi hehkutettujen kupariputkien sisäpinnoilla, jos niihin on jäänyt palanutta vetoöljyjätettä tai niille on muodostunut hapettumakalvo. Tyypin 2 pistekorroosiota voi esiintyä kuumissa ($>60\text{ }^{\circ}C$) happamissa vesissä, jos veden bikarbonaattipitoisuus on pienempi kuin sulfaattipitoisuus [Tunturi 1988]. Tyypin 3 pistekorroosiota esiintyy pehmeissä kylmissä vesissä, joiden alkaliteetti on matala [Aromaa 2001]. Kuparikapselin paksuus on 50 mm, joten on epätodennäköistä, että pistekorroosio lävistäisi kapselin, vaikka olosuhteet loppusijoituksen aikana voisivatkin periaatteessa altistaa kuparikapselin kaikille edellä mainituille pistekorroosion tyypeille.

Jos kuparimetallit ovat kontaktissa jonkin liuoksen kanssa, niissä voi esiintyä rakokorroosiota sellaisissa ahtaissa raoissa, joihin pääsee tunkeutumaan liuosta, mutta joissa liuos ei pääse vaihtumaan samalla nopeudella kuin muilla metallipinnan alueilla. Tyypillisesti altistavan raon syvyys on noin 0,025 - 0,1 mm. Tällainen rako voi muodostua esimerkiksi liitoksiin. Kiinteät partikkelit metallin pinnalla, kuten hiekka tai pinnalle muodostuneet lika- tai korroosiotuotesaostumat, altistavat myös rakokorroosiolle [Tunturi 1988]. Rakokorroosion mahdollinen esiintymispaikka kuparikapselissa onkin kapselin ja kannen liitossauma.

2.1. Kuparin ilmastollinen korroosio

Kuparin ja kupariseosten korroosio ilmassa on luonteeltaan yleistä korroosiota. Tyypilliset syöpymisnopeudet ovat maaseutuilmastossa 0.2-0.6 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$, meri-ilmastossa 0.6-1.1 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ ja kaupunki-ilmastossa 0.9-2.2 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$. [Tunturi 1988]

Kuparimetallin pinnalle muodostuu ulkoilmassa pintaan jäävistä korroosiotuotteista tumma kerros. Se koostuu pääosassa kuparioksideista, mutta siinä on myös muita metallista ja ilmasta peräisin olevia ainesosia. Pinta pysyy tummana joitakin vuosia, kunnes alkaa muodostua vihreää patinaa. Patina on tavallisesti emäksistä kuparisulfaattia paitsi meri-ilmastossa, jossa pääkomponenttina on emäksinen kuparikloridi. [Tunturi 1988]

Huoneenlämpötilaa korkeammissa lämpötiloissa kuparin pinnalle muodostuu kaksiosainen oksidikerros. Sisempi kerros muodostuu kuparin oksidista Cu_2O ja ulompi kuparin oksidista CuO . [Seo 2005]

2.2. Kuparin korroosio merivedessä

Merivesi on tyypillisesti hiukan emäksistä ja sen suolapitoisuus on 3,4 % ja pH 8. Se on hyvä elektrolyytti ja voi aiheuttaa galvaanista ja rakokorroosiota. Kuparin korroosioon merivedessä vaikuttavat veden happipitoisuus, virtausnopeus, lämpötila ja merieliöt. [Fontana 1988]

Merivedessä kupariin ja kupariseoksiin muodostuu tasainen ja jokseenkin suojaava pintakerros kuparin oksideista ja emäksisestä kuparikloridista, jos veden virtausnopeus on kohtuullinen. Yleisen korroosion suuruus on noin 50 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ ja messinkejä lukuunottamatta kuparimetallit sopivatkin tavallisesti hyvin käytettäväksi merivedessä. Korroosionkeston lisäksi kuparimetallit estävät erilaisten merieliöiden kasvumahdollisuuden pinnallaan, mikä vähentää paikallisen korroosion riskiä. [Tunturi 1988]

2.3. Kuparin korroosio maa- ja kallioperässä

Kuparin korroosionkesto maaperässä on tavallisesti hyvä. Jos kuparin syöpymistä maaperässä tapahtuu, se on yleistä korroosiota, jonka nopeus on tavallisesti luokkaa 1 μm /vuosi. Korroosionopeus voi kuitenkin nousta noin 50 μm :iin vuodessa, jos maan pH-arvo on erikoisen alhainen ja suolapitoisuus on suuri. [Tunturi 1988]

Kuparin korroosionkestävyys kallioperässä on erittäin hyvä. Korroosiolle altistavat lähinnä sulfidit ja hapettavat olosuhteet. Kuparin korroosiota kallioperässä on tutkittu mm. Suomessa Hyrkkölässä. Siellä metallinen kupari on ollut kosketuksissa pohjaveden kanssa siitä lähtien, kun sitä saostui graniittipegmatiittiin noin 1700 miljoonaa vuotta sitten. Vaikka sulfidaatioprosessi ei ole Hyrkkölässä enää ajankohtainen, voidaan kuparin pitkäaikaiskestävyys todeta, sillä sulfidaatioprosessin tiedetään esiintyneen tutkimuspaikalla ja sieltä löydetään edelleen kuparia alkuperäisessä tilassaan. Metallista kuparia on löydetty myös sellaisista paikoista, joissa ovat vallinneet hapettavat olosuhteet vähintään 300 000 vuotta. [Marcos 2002]

2.4. Kuparin korroosio kondenssin alla

Korroosioon riittävä vesikalvo on olemassa, kun ilman suhteellinen kosteus on 80-90 %. Tällöin pinta on märkä vaikka näkyvää kosteutta ei olekaan. Useilla metalleilla on kriittinen suhteellisen kosteuden arvo, jonka yläpuolella korroosionopeus alkaa kasvaa voimakkaasti. Tämä arvo vaihtelee metallin, korroosiotuotteiden ja ilmasta pinnoille tulevien epäpuhtauksien mukaan. Kuparin syöpyminen kiihtyy rikkidioksidipitoisessa ilmassa, kun suhteellinen kosteus on enemmän kuin 60-65 %. Jos ilman suhteellinen kosteus alennetaan kriittisen kosteuden alapuolelle, korroosio lakkaa käytännöllisesti kokonaan. Suhteellista kosteutta voidaan pienentää joko kuivaamalla ilmaa tai nostamalla sen lämpötilaa.

Kuparin pinnalle muodostuvassa nestefilmissä korroosiota aiheuttavat ensi sijassa kloridit ja rikkidioksidi. Muita epäpuhtauksia ovat erilaiset kiinteät partikkelit, sekä lähinnä paikallisesti vaikuttavat kaasumaiset epäpuhtaudet. Kiinteät partikkelit voivat olla reagoimattomia, jolloin niiden pääasiallinen merkitys on siinä, että ne absorboivat

kosteutta. Reaktiiviset partikkelit taas voivat muodostaa syövyttäviä yhdisteitä ja esimerkiksi hiilipitoiset partikkelit kiihdyttää korroosioreaktioita. Kaasumaiset epäpuhtaudet vaikuttavat kuparin pinnalle muodostuvan nestefilmin koostumukseen ja voivat muuttaa sitä esimerkiksi happamammaksi tai tuoda nestefilmiin jonkin kuparille haitallisen kemikaalin.

Sähkökemialliset reaktiot kuparin pinnalle muodostuvassa nestefilmissä voivat olla hyvin nopeita, joten korroosionkestävyys riippuu suojaavan reaktiotuotekeroksen muodostumisen nopeudesta. Ilmastollisessa korroosiossa pinnalle muodostuvan nestefilmin paksuus vaihtelee välillä 10 µm...1 mm. Kappaleen on oltava 100% suhteellisessa kosteudessa, jotta nestefilmin paksuus pysyisi vakiona. Noin mikrometrin paksuinen vesikerros on pysyvä, sillä sen höyrynpaine vastaa 100 % suhteellista kosteutta.

Ilmastollisen korroosion mekanismi riippuu tiivistyneen kosteusfilmin paksuudesta [Tomashov 1964]. Mekanismeja ovat:

- $x < 10$ nm, kuiva korroosio (dry atmospheric corrosion)
- $10 \text{ nm} < x < 1 \text{ µm}$, kostea ilmastollinen korroosio (moist atmospheric corrosion)
- $1 \text{ µm} < x < 1 \text{ mm}$, märkä ilmastollinen korroosio (wet atmospheric corrosion)
- $x > 1 \text{ mm}$, upotusrasitus (complete immersion)

Korroosionopeuden maksimi on muutaman mikrometrin vesifilmin paksuudella. Tämä johtuu ilmeisesti katodisen reaktion nopeudesta [Stratmann 1990]. Periaatteellinen korroosionopeuden riippuvuus kosteusfilmin paksuudesta on esitetty kuvassa 1.

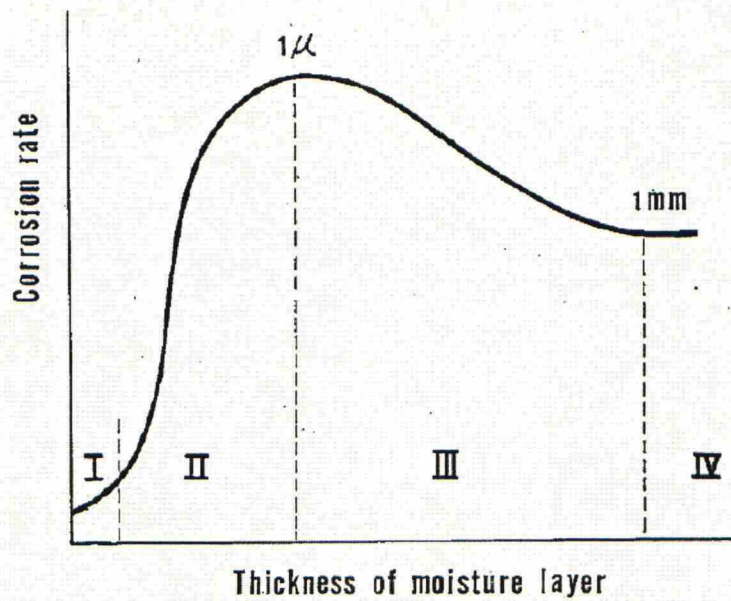
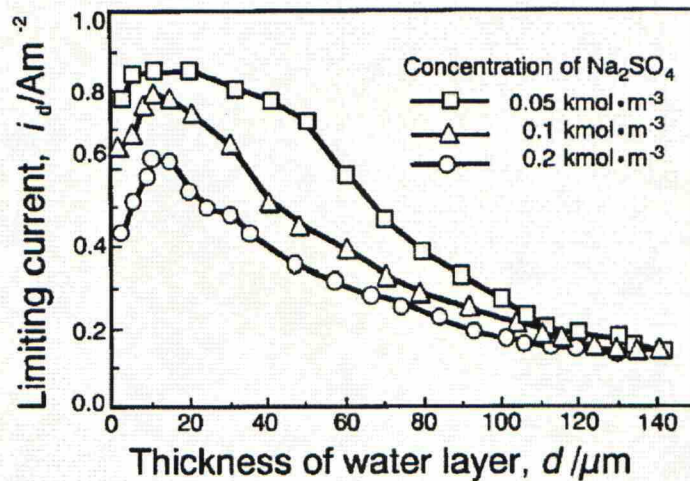


Figure 8—Character of dependence of atmospheric corrosion rate on amount of moisture on the metal surface. (I) Region of dry atmospheric corrosion, 10-100 Å; (II) region of humid atmospheric corrosion; (III) region of wet atmospheric corrosion; (IV) region of complete immersion.

Kuva 1. Korroosionopeuden riippuvuus kosteusfilmin paksuudesta [Tomashov 1964].

Kuvassa 1 korroosionopeuden maksimi on 1 μm kohdalla [Tomashov 1964]. Kuvassa 2 on esitetty hapen kulkeutumisenopeuden riippuvuus vesifilmin paksuudesta. Hapen reaktionopeuden maksimi on noin 10 μm kohdalla.



Kuva 2. Vesifilmin paksuuden vaikutus korroosiota aiheuttavan hapen pelkistysreaktion nopeuteen [Tsuru 1995].

Ilmastollisessa korroosiossa tapahtuu kaksi kilpailevaa ilmiötä. Ympäristön vaikutuksesta metallin pinnalla tapahtuu sen liukenemista ja liuenneiden metalli-ionien saostumista korroosiotuotteiksi. Toisaalta korroosiotuotekerros liukenee ulkopinnaltaan. Näiden kahden reaktion keskinäiset nopeudet määräävät sen kuinka hyvin reaktiotuotekerros kykenee suojaamaan metallia korroosiolta [Cramer 1996].

Kuparin ilmastollista korroosiota ja suhteellisen ilmankosteuden vaikutusta sen nopeuteen on tutkittu myös havainnoimalla kuparin pinnalla tapahtuvia reaktioita puhtaassa kosteassa ilmassa. Kokeissa havaittiin, että kuparin oksidia (Cu_2O) muodostui koko 24 tunnin kokeen ajan ja että muodostumisnopeus noudatti suunnilleen logaritmista kasvulakia. Kuparioksidikerroksen muodostumisnopeus 80 % suhteellisessa ilmankosteudessa oli noin kaksi kertaa nopeampaa kuin suhteellisen ilmankosteuden ollessa 60 %. Vuorokauden mittaisen kokeen jälkeen kuparioksidikerroksen paksuus oli $9,6 \pm 0,4$ nm, kun suhteellinen ilmankosteus oli 80 %. Vastaava paksuus 60 % suhteellisella ilmankosteudella oli $5,5 \pm 0,3$ nm. Suhteellisen ilmankosteuden ollessa 40 % kuparioksidia muodostui vuorokaudessa vain $0,2 \pm 0,1$ nm. [Aastrup 2000]

3. KÄYTETYN YDINPOLTTOAINEEN LOPPUSIJOITUS- SUUNNITELMA

Valtioneuvoston periaatepäätöksessä on varauduttu loppusijoittamaan Suomen nykyisten ydinvoimalaitosten ja Olkiluotoon rakenteilla olevan OL3 voimalaitosyksikön käytetty ydinpolttoaine kapsелеissa loppusijoitustiloihin 400 – 700 m syvyyteen Olkiluodon kiteiseen peruskallioon. Tutkimukset Olkiluodon sopivuudesta ydinjätteen loppusijoitukseen ovat olleet käynnissä yli viidentoista vuoden ajan. Maanalaisen kallion tutkimustilan, ONKALON, rakentaminen alkoi vuonna 2004. [Pastina & Hellä 2006]

Nykyisten suunnitelmien mukaan välivarastoista tuodut käytetyt ydinpolttoaineniput pakataan kuparikapseliin ja siirretään loppusijoitustilaan 420 m syvyyteen. Loppusijoitustila koostuu tunneleista, joiden lattiaan porataan reiät, joihin tiiviit ja korroosionkestävät kapselit sijoitetaan. Ennen kapselin asennusta loppusijoitusreikään kapselin ja kallion välinen tila täytetään kovaksi puristetuilla bentoniittilohkoilla. Lohkot paisuvat voimakkaasti vettymisen seurauksena, jolloin ne kannattavat kapselia asennusasennossaan. Lisäksi ne eristävät kapselin lähialueen kalliosta ja siinä tapahtuvista prosesseista, mikä ehkäisee kapselin ulkopinnan korroosiota. [Tanskanen 2003, Tanskanen 2006]

Käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoituslaitos tulee koostumaan maanpinnalle rakennettavasta kapselointilaitoksesta, muista toimintaa palvelevista maanpäällisistä rakennuksista ja rakennelmista sekä maanalaisista loppusijoitustiloista. Laitoksen käyttötoiminta on tarkoitus aloittaa vuonna 2020, käyttöluvan myöntämisen jälkeen [Tanskanen 2003]. Tätä ennen käytettyä polttoainetta varastoidaan voimalaitosalueilla vesialtaissa [Tanskanen 2006].

Loppusijoituslaitoksen käyttö jatkunee yli sata vuotta. Vain pieni osa koko tunnelisysteemistä tulee olemaan avoinna yhtäaikaaisesti. Kapselleille louhitut reiät täytetään ja tukitaan pian loppusijoituskanisterien ja puskurien sijoituksen jälkeen. Lisäksi jokainen tunneli suljetaan heti täyttämisen jälkeen ja vain muutamia tunneleita louhitaan etukäteen. [Pastina & Hellä 2006]

Kapselien sijoittamisen jälkeen loppusijoitustunnelit täytetään ja tilat suljetaan. Lisäksi maanpintayhteyksien yläpäihin rakennetaan teräsbetoniset sulkurakenteet. Tällä varmistetaan loppusijoitustilan ja sen ympäristön olosuhteiden palautuminen mahdollisimman lähelle luonnontilaa mm. estämällä louhittujen tilojen muuntuminen veden virtausreiteiksi. Samalla estetään tahaton pääsy loppusijoitustiloihin.

Vaikka loppusijoitustilan osia täytetään käytön edetessä sekä koko tila suljetaan käytön loputtua, kaikki loppusijoituksen vaiheet on kuitenkin suunniteltu niin, että loppusijoitettujen kapselien palautus maan pinnalle on mahdollista hankkeen kaikissa vaiheissa. Kapselit siis voidaan haluttaessa palauttaa maanpinnalle myös loppusijoitustilojen sulkemisen jälkeen. [Tanskanen 2006]

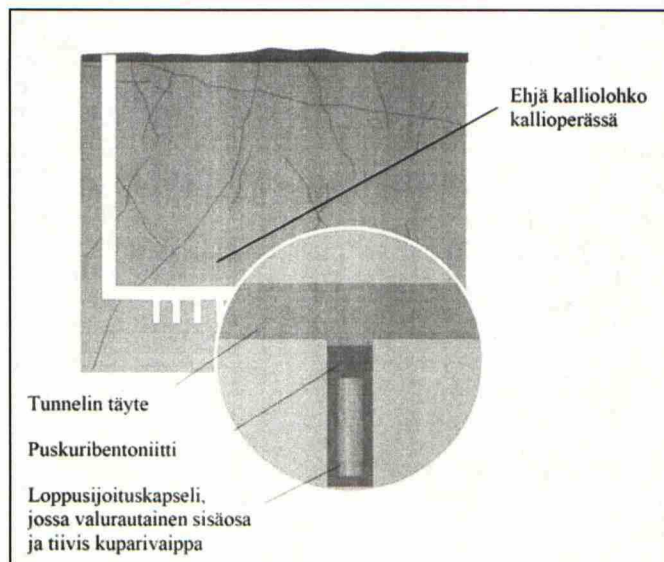
Jo metrin paksuinen kallio riittäisi pysäyttämään kallioon sijoitetun ydinjätteen säteilyn tasolle, joka olisi ihmiselle turvallinen. Jotta ihmisen toimet tai luonnonmullistukset eivät ylittäisi vahingoittamaan loppusijoitustiloja tulevaisuudessakaan, ydinjäte sijoitetaan kuitenkin satojen metrien syvyyteen. [Säteilyturvakeskus 2005]

Posivan loppusijoitussuunnitelman turvallisuus perustuu KBS-3-konseptiin, jonka perustana on moniesteperiaate ja pitkäaikainen eristäminen. Loppusijoitusjärjestelmä on suunniteltu pidättämään radioaktiivisten aineiden päästöt geosfääriin ja biosfääriin vähintään 100 000 vuotta. Niin kauan kuin kuparikapseli pysyy tiiviinä, polttoaine vuorovaikuttaa ympäristöön vain lämpövirtauksina ja pieninä määrinä gamma- ja neutronisäteilyä, joka läpäisee kapselin seinämän. Turvallisuuskonseptin lähtökohtina ovat muun muassa alijärjestelmien yksinkertaisuus ja saatujen tutkimussuunnitelmien samansuuntaisuus (ristiriidattomuus). [Tanskanen 2006]

Lähtökohtina huomioidaan myös seuraavat asiat [Tanskanen 2006]:

- kiteinen kallioperä on laadultaan heterogeenista
- epäsuotuisia virtausominaisuuksia ja laadunvarmistuksen poikkeamia ei voida sulkea täysin pois
- tieteellinen tutkimus ei aina pysty antamaan lopullista varmuutta.

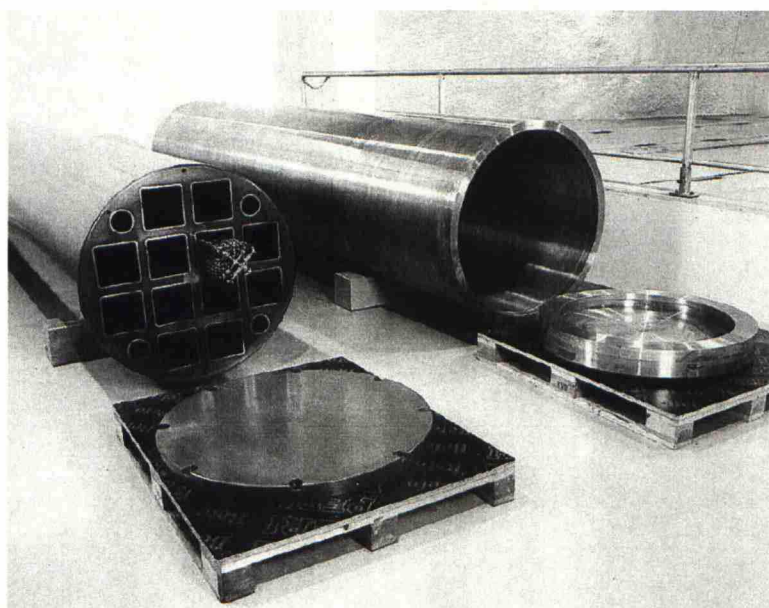
Konseptin mukaisesti suunnitellussa järjestelmässä käytetyn polttoaineen eristäminen on toteutettu useiden toisiaan varmistavien vapautumisesteiden avulla (kuva 3). Tällöin järjestelmän yhden esteen toimintakyvyn heikkeneminen ei vaaranna pitkäaikaisen eristämisen kokonaistoimivuutta. [Tanskanen 2006]



Kuva 3. Loppusijoituksen turvallisuus perustuu useisiin erilaisiin vapautumisesteisiin [Tanskanen 2003].

3.1. Ydinjätteen loppusijoituksessa käytettävät kuparikapselit

Loppusijoituskapselit koostuvat valurautaisesta sisärakenteesta ja kuparisesta ulko-osasta (kuva 4). Kapselien rakenneratkaisu on sama sekä Loviisan että Olkiluodon reaktortyyppien polttoainepuille. Vain säiliön pituus ja sisärakenteen aukkojen muoto on sovitettu erikseen Loviisan VVER-polttoainetta ja Olkiluodon BWR- ja EPR-polttoaineita varten. Kapseleiden pituudet ovat 3,60 m VVER-polttoaineelle, 4,80 m BWR-polttoaineelle ja 5,25 m EPR-polttoaineelle. [Raiko 2005]



Kuva 4. Loppusijoituskapselin osat [Tanskanen 2003]

Loppusijoituskapselin kuparinen ulkovaippa on todennäköisesti tärkein tekninen este loppusijoitussysteemissä. Sen tehtävänä ei ole toimia kantavana rakenteena, vaan sen ensisijainen tarkoitus on estää käytetyn ydinpolttoaineen ja ympäristön kontakti pitkällä aikavälillä. Pääosan kapseleista oletetaan kestävän yli miljoona vuotta, lukuunottamatta viallisia kapseleita (ei kapselia lävistävä vika) ja mahdollisesti maanjäristyksessä siirrosten kautta vaurioituneita kapseleita [Pastina & Hellä 2006].

Kapselin materiaali tulee olemaan erittäin puhdasta ja hapetonta kuparia (Cu-OF), johon mikroseostetaan 30-70 ppm fosforia virumiskestävyyden parantamiseksi korkeammissa lämpötiloissa (200–300 °C) [Miller 2007, Tanskanen 2003, Tanskanen 2006]. Kapselin sisätila täytetään inertillä kaasulla (esim. argonilla tai heliumilla), jotta kosteuden ja säteilyn aiheuttama sisäinen korroosio kapselille hidastuu ja jää mahdollisimman vähäiseksi [Tanskanen 2006].

Ulkovaipan valmistus on suunniteltu tehtäväksi pisto ja veto -menetelmällä, jolloin kapselin pohja syntyy vaipparakenteen integroituna osana. Jotta kuparimateriaalin voidaan todeta muokkautuneen, kuparin raekoon on oltava alle 360 µm. Tällöin myös kapselin ja kannen hitsaussauman ultraäänitarkastuksella päästään riittävään tarkkuuteen.

Kuparikapselin sisä- ja ulkopinnat koneistetaan sorvaamalla. Koneistettujen pintojen karheuden tulee olla $R_a = 12,5 \mu\text{m}$. Seinämän paksuus on valittu loppusijoitusolosuhteissa vallitseviin syöpymisnopeuksiin nähden erittäin konservatiivisesti. Kapselin kuparikannessa on nostoapuvälineen tarttumista varten ympyrän muotoinen nosto-olake. Kansi liitetään kapselin lieriöosaan elektronisuihkuhitsauksella [Andersson 2004, Tanskanen 2003, Tanskanen 2006].

4. LOPPUSIJOITUSTILA KORROOSIOYMPÄRISTÖNÄ

Tarkasteltaessa loppusijoitustilaa korroosioympäristönä, on huomioitava tilalle suunniteltu pitkä käyttöikä ja sen tuomat muutokset korroosioympäristöön. Kuparikapselin korroosiota pidetään erittäin merkittävänä tekijänä kaikissa loppusijoitusta käsittelevissä ennusteissa, koska kuparikapseleilla on teknisistä esteistä tärkein eristävä merkitys. Kapselia ympäröivän bentoniitin tehtävänä taas on suojata kapselia mekaaniselta vauriolta ja toimia esteenä, jos radionuklideja vapautuu.

4.1. Mahdolliset korroosiomekanismit ja arviot korroosionopeuksista

Vaikka kuparin pyrkimys reagoida ympäristön kanssa on vähäinen ja kuparimetallien korroosionkestävyys on tavallisesti hyvä niin ilmassa, maassa kuin vedessäkin, ydinpolttoaineen loppusijoituksessa kuparikapselin suunniteltu käyttöikä on niin pitkä, että myös kuparin yleinen korroosio on huomioitava.

Kuparikapselin korroosioon vaikuttavat useat muuttujat. Korkeina annoksina gamma-säteilyn intensiteetti voi aiheuttaa marginaalisen vaikutuksen korroosionopeuteen, mutta tätä ei pidetä merkittävänä. Myös lämpötila voi vaikuttaa korroosionopeuteen. Tärkeimpinä tekijöinä pidetään kuitenkin pohjaveden koostumusta ja liuenneiden aineiden kulkeutumisenopeutta bentoniittipuskurin läpi. Materiaalin koostumus ja kuparin laatu on merkittävä tekijä, erityisesti sulkeumat voivat aiheuttaa paikallista korroosiota. Pohjaveden koostumus, etenkin redox-olosuhteet sekä kloridi- ja sulfidikonsentraatio, vaikuttaa voimakkaasti kuparin korroosionopeuksiin. Veden kulkeutumista ja liuenneiden aineiden määrää rajoittaa kuitenkin niiden diffuusio bentoniittipuskurin läpi. [Miller 2007]

Käyttövaiheessa ja sulkemisen jälkeisessä vaiheessa ympäristö on kuuma ja hapettava. Kuparin korroosioalttiuden oletetaan olevan suurimmillaan näiden vaiheiden aikana ja esiintyvän korroosion oletetaan olevan pääosin yleistä tai mikrobien aiheuttamaa. Myös paikallinen korroosio, kuten pistekorroosio tai rakokorroosio on mahdollista. Loppusijoitustilan oletettavissa olosuhteissa jännityskorroosion esiintyminen on epätodennäköistä [Pastina & Hellä 2006]. Valikoiva korroosiokaan ei tule kapseleiden

kohdalla kysymykseen, sillä loppusijoitukseen käytettävät kapselit valmistetaan erittäin puhtaasta, hapettomasta kuparista (Cu-OF).

Kapselin materiaali on valittu sekä korroosionkestoa ja virumiskestävyyttä silmällä pitäen. Puhtaassa vedessä hapeton kupari on termodynaamisesti vakaata, mutta luonnon pohjavesissä se syöpyy. Liukenemisreaktiot ja syöpymisnopeus riippuu pääasiassa veden koostumuksesta ja erityisesti redox-arvoista ja bakteeritoiminnasta. [Miller 2007]

Ympäröivän kallion hydraulisista ominaisuuksista ja lämpötilasta riippuen loppusijoitusreiän olosuhteet voivat olla kapselin sijoittamisen ja tiivistämisen jälkeen joko kuivat tai kosteat. Jälkimmäisessä tapauksessa alkuvaiheessa tapahtuvan korroosion onkin oletettu olevan luonteeltaan vesiliuoksessa tapahtuvaa korroosiota. Sen on todettu alkavan välittömästi sijoituksen jälkeen, jos pohjavesi, joka pääsee kontaktiin kapselin kanssa, on hapettavaa. Tällöin kupari hapettuu ja muodostaa kupari(II)oksidia. Jos ympäristössä on läsnä mitä tahansa karbonaattia, sulfaattia tai hydroksidia, ne saattavat päätyä oksidifaaseihin. Nämä faasit peittävät kuparin pinnan ja muodostavat passivoivan kerroksen, mikä ehkäisee korroosion jatkumista. Kloridien luonnollisella esiintymisellä pohjavedessä on kuitenkin taipumus pitää kapselin pinta aktiivisen korroosion tilassa. Loppusijoitustilassa korroosionopeutta voitaisiin rajoittaa vaikuttamalla kloridien tunkeutumiseen bentoniittipuskurin läpi [Miller 2007].

Tässä diplomityössä tutkitaan toista mahdollista kosteiden olosuhteiden korroosionmuotoa eli kaasufaasikorroosiota. Ennen kuin bentoniittipuskuri on vettyy ja paisuu kiinni kapselin pintaan, kuparikapselin pinnan ja bentoniitin välillä on ohut kaasutila. Tässä kaasutilassa tapahtuu todennäköisesti liuoksen haihtumista säilytysonkalon alaosassa ja liuoksen tiivistymistä onkalon yläosassa. Haihtuminen ja tiivistyminen johtavat liuoksen epäpuhtauksien rikastumiseen kapselin yläosan pinnalle, mikä voi kasvattaa kuparin korroosiota ja korroosionopeudet voivat poiketa upotusrasituksen tilanteesta.

Hapettavan korroosion jakson oletetaan kestävän useita vuosikymmeniä, kunnes uusi kemiallinen tasapainotila vakiintuu lähiympäristössä ja hapettomat olosuhteet saavutetaan. Tällöin pohjaveden oletetaan muuttuvan loppusijoitustilan syvyydellä lievästi emäksiseksi

ja hapettomaksi, sekä kalliassa että täyte- ja puskurimateriaaleissa esiintyvien rautamineraalien reaktioiden myötä. [Miller 2007]

Täysin saturoitunut bentoniittipuskuri vastustaa tehokkaasti pohjaveden kiertoa kanisterin ympärillä ja vähentää liuenneiden aineiden kuljetusta kanisterin pinnalle ja pinnalta. Mikrobikorroosio taas estyy puskurin korkean paisuntapaineen vuoksi. Sulfidi-ionien aiheuttama yleinen korroosiota pidetäänkin ainonaa mahdollisena kuparin korroosimuotona sulkemisen jälkeisen saturoituneen ja pelkistävän vaiheen aikana [Pastina & Hellä 2006]. Termodynaamisen tarkastelun pohjalta on kuitenkin havaittu teoreettinen mahdollisuus kuparin korroosiolle vetyä kehittäen, jos ympäristö on hyvin hapan ja kuparipitoisuus ympäristössä on hyvin pieni [Szakálos 2007].

4.2. Pohjaveden koostumus loppusijoitusvyvydellä

Pohjaveden koostumus Olkiluodossa tulee olemaan tärkeä tekijä kapselin korroosionopeuksien kannalta. Pohjaveden komponenttien vaihtelua onkin pyritty arvoimaan eri ajanjaksoina (Taulukko 1). Nykyinen pohjavesi loppusijoitusvyvydellä on voimakkaasti suolapitoista ja siihen liuenneiden suolojen määrä on välillä 10-20 g/L, ja sulfidipitoisuus on noin 12 mg/L. Pelkistävissä pohjavesissä ainoita mahdollisia korroosion aiheuttajia ovat juuri sulfidi-ionit. Sulfidit edistävät yleistä korroosiota ja paikallista korroosiota (piste- ja rakokorroosiota) pidetään epätodennäköisenä niitä tuottavien vikojen (mm. sulkeumat) puuttuessa kuparista [Miller 2007]. Jos loppusijoitusvyvydellä vallitsee hapettomat olosuhteet eikä bentoniittipuskuri tuhoudu, sulfidi-ionien aiheuttaman tasaisen korroosion oletetaan jäävän muutamaa millimetrin 100 000 vuoden aikana [Pastina & Hellä 2006].

Taulukko 1. Pohjaveden komponenttien arvioidut vaihtelut eri ajanjaksoina [King, Ahonen *et al.* 2001].

Komponentti		Tiloja suljettaessa, suodattuminen saturoitumattomaan bentoniittiin	Tilojen sulkemisen ja bentoniitin saturoitumisen jälkeen 100. vuoteen asti	Tilojen sulkemisen jälkeen 10 000. vuoteen asti
pH		6-8	7-8	7-9
Redox	mV	hapettavista -400 asti	-150 ... -308	-200 ... -300
DIC ^{a)}	mol/l	$(0.1-16.4) \cdot 10^{-3}$	$(0.5-10) \cdot 10^{-3}$	$(0.1-7) \cdot 10^{-3}$
Cl ⁻	mol/l	$(0.1-6.2) \cdot 10^{-1}$	$(0.2-1.6) \cdot 10^{-1}$	$(0.06-4.2) \cdot 10^{-1}$
Na ⁺	mol/l	$(0.1-2.8) \cdot 10^{-1}$	$(0.02-9.1) \cdot 10^{-2}$	$(0.04-2.2) \cdot 10^{-1}$
Ca ²⁺	mol/l	$(0.03-1.5) \cdot 10^{-1}$	$(0.03-0.2) \cdot 10^{-1}$	$(0.005-1.0) \cdot 10^{-1}$
Mg ²⁺	mol/l	$(0.4-1.0) \cdot 10^{-2}$	$(0.4-1.0) \cdot 10^{-2}$	$(0.004-1.0) \cdot 10^{-2}$
K ⁺	mol/l	$(1.3-7.7) \cdot 10^{-4}$	$(1.3-7.7) \cdot 10^{-4}$	$(0.5-5.1) \cdot 10^{-4}$
SO ₄ ²⁻	mol/l	$(0-6.3) \cdot 10^{-3}$	$(0-5.8) \cdot 10^{-3}$	$(0-5.2) \cdot 10^{-3}$
HS ⁻		$(0-3.0) \cdot 10^{-4}$	$(0-3.0) \cdot 10^{-4}$	$(0-0.9) \cdot 10^{-4}$
NH ₄ ⁺	mol/l	$< 5.5 \cdot 10^{-6}$	$(0.03-1.7) \cdot 10^{-4}$	$< 0.6 \cdot 10^{-4}$
		jos merivettä $< 1.7 \cdot 10^{-4}$		
CH ₄ (g)	mol/l	$< 4.5 \cdot 10^{-6}$	$0.4 \cdot 10^{-2}$	$(0.004-17.9) \cdot 10^{-3}$
		jos suolavettä $< 2.7 \cdot 10^{-2}$		
H ₂ (g)	mol/l	$< 2.2 \cdot 10^{-5}$	$< 4.4 \cdot 10^{-6}$	$< 2.2 \cdot 10^{-5}$
		jos suolavettä $< 8.9 \cdot 10^{-4}$		
DOC ^{b)}	mol/l (C)	$< 1.7 \cdot 10^{-4}$	$< 6.3 \cdot 10^{-4}$	$< 1.7 \cdot 10^{-4}$
a) liuennut epäorgaaninen hiili				
b) liuennut orgaaninen hiili				

Sulfidien aiheuttaman korroosion nopeus riippuu niiden diffuusiosta bentoniittipuskurin läpi kapselin pinnalle. Sulfidien kulkeutumisen nopeuden kapselin pinnalle oletetaan olevan hidasta ja käytettäessä konservatiivisiakin arvioita korroosionopeuden ei uskota olevan 200 µm enempää 13 000 vuoden kuluessa, eli ennen seuraavan jääkauden alkamista [Pastina & Hellä 2006]. Korkeampi sulfidien diffuusionopeus kapselin pintaan voisi kuitenkin olla odotettavissa viallisen bentoniittipuskurin tapauksessa [Miller 2007].

Loppusijoitustilojen rakentaminen ja muu toiminta kallioperässä vaikuttaa pohjaveden koostumukseen. Ennusteiden mukaan suolapitoisuus aiotulla loppusijoitusvyvydellä (-420 m) voi niiden seurauksena nousta lähtöpitoisuudesta 10-20 g/L pitoisuuteen yli 20 g/L. Muutokset suolapitoisuuksissa ovat seurausta suolapitoisuuden siirtymävyöhykkeen läheisyydestä kyseisillä syvyyksillä [Pastina & Hellä 2006].

4.3. Arvioidut korroosionopeudet

Käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoitukseen liittyvissä turvallisuustarkasteluissa kuparikapselin korroosionopeuksista on esitetty erilaisia arvioita. Pääennusteessa kuparin paksuuden ollessa 50 mm kapselin oletetaan säilyvän vahingoittumatta yli miljoona vuotta [Miller 2007]. Vaikka kapselit tarkastetaan huolellisesti ennen sijoittamista, ei viallisten kapselien mahdollisuutta voida sulkea pois tarkastelusta. Turvallisuusennusteissa on todettu, että sijoittamishetkellä viallisten kapselien kehittyminen on samankaltaistaen ehjien kapselien kanssa. Alkuperäisen vian esiintymispaikka, todennäköisesti hitsauksesta johtuva, on kuitenkin todennäköisin korroosioaurion paikka, koska siinä kapselien kuparin paksuus on ohuimmillaan. Lukuun ottamatta viallisia kapseleita (ei kapselia lävistävä vika) ja mahdollisesti maanjäristyksessä siirrostien kautta vaurioituneita kapseleita, pääosan kapseleista oletetaan kestävän yli miljoona vuotta. Jos kapselin seinämässä olisi sijoittamishetkellä lävistävä virhe, kapseliin tunkeutuva vesi kuluu kapselin sisäosan reaktioissa, mutta radionuklideja ei kuitenkaan vapaudu kaasun muodostuksen johdosta [Pastina & Hellä 2006].

Yleisen ja paikallisen korroosion nopeudeksi on arvioitu 0,05-0,35 mm 100 000 vuodessa. Konservatiivisena arviona yleiselle korroosiolle on pidetty nopeutta 4,0 mm 100 000 vuodessa. Paikallisen korroosion konservatiivisena nopeusarviona on esitetty 1,3-18,0 mm 100 000 vuodessa. Jännityskorroosion mahdollisuus ei ole täysin poissuljettu, vaikkakin sitä pidetään hyvin epätodennäköisenä. Sen edellytyksenä on jatkuva kynnysarvoa korkeampi vetojännitys ja hapettavan tekijän läsnäolo [Pastina & Hellä 2006]. Kuparikapselin jännityskorroosio ei ole todennäköinen loppusijoitusolosuhteissa, eikä sen huomioonottamista ole pidetty tarpeellisenä loppusijoituksen turvallisuustarkasteluissa [Miller 2007]. On myös huomattava, että bentoniittipuskurissa tulee olemaan jonkin verran

sulfideja ja tämän on arvioitu edistävän kuparikapselin yleistä korroosiota 15-35 μm 1000 vuodessa [Hedin 2004].

Jos loppusijoitusreikä pysyy kuivana ilmastollisen korroosion oletetaan olevan noin 0,006-0,027 mikrometriä vuodessa. Jos kapselin pinnan lämpötila on noin 50 °C korroosionopeus kasvaa kymmenkertaiseksi (0,06-0,27 μm /vuosi). Jos pinnan lämpötila nousee lähemmäs 100 °C:ttä, korroosionopeuden oletetaan nousevan satakertaiseksi 0,6-2,7 mikrometriin vuodessa. [Pastina & Hellä 2006]

Korroosionopeus 0,6-2,7 mikrometriä vuodessa on loppusijoitustilan käyttövaiheessa hyvin todennäköinen, sillä vaikka jokaisen reaktorista poistetun käytetyn polttoaine-erän tulee olla vähintään 20 vuotta jälkijähdytyksessä, polttoaine luovuttaa lämpöä vielä kapselointivaiheessa. Tästä seuraa, että kuparikapselin pinnan lämpötila on loppusijoituksen alkuvaiheessa noin 80 °C, mikä vaikuttaa kuparin pinnan hapettumiseen ja voi vaikuttaa kaasufaasikorroosion nopeuteen. Yksi loppusijoitustoiminnan reunaehdoista kuitenkin on, että kapselien pintalämpötila ei saa loppusijoituksen aikana nousta korkeammaksi kuin 100 °C [Tanskanen 2006]. Saturoitumattoman tai osittain saturoituneen vaiheen kesto vaihtelee paikallisista olosuhteista riippuen. Yksittäiset loppusijoitusreiät voivat saavuttaa saturoituneen ja hapettoman sekä pelkistävän tilan paljon nopeamminkin. Tilojen sulkemista seuraavan lämpöjakson aikana korroosion syvyyden (pääosin sulfidin aiheuttamaa yleistä korroosiota) on arvioitu olevan muutamasta kymmenestä korkeintaan muutama sataan mikrometriin [Pastina & Hellä 2006].

Seuraavan jääkauden aikana ja sen jälkeen korroosionopeudet voivat kasvaa, jos happipitoiset pohjavedet saavuttavat loppusijoitusvyöhykkeen ja kuparin happikorroosio alkaa uudelleen. Tätä pidetään kuitenkin epätodennäköisenä. Todennäköisempää on, että muutokset pohjaveden virtausnopeudessa lisäävät sulfidien pääsyä lähialueelle, mutta tällöin olosuhteet pysyisivät hapettomina [Pastina & Hellä 2006]. Suurin epävarmuus seuraavan jääkauden aikana liittyy mahdolliseen lähialueen systeemin repeämään/häiriöön ja geokemiallisiin olosuhteisiin. Jos puskuri olisi rikkonainen ja lisäksi happipitoiset pohjavedet yltäisivät loppusijoitusvyöhykkeisiin, korroosio voisi olla huomattavasti kiivaampaa kuin 1 mm 100 000 vuodessa [Miller 2007].

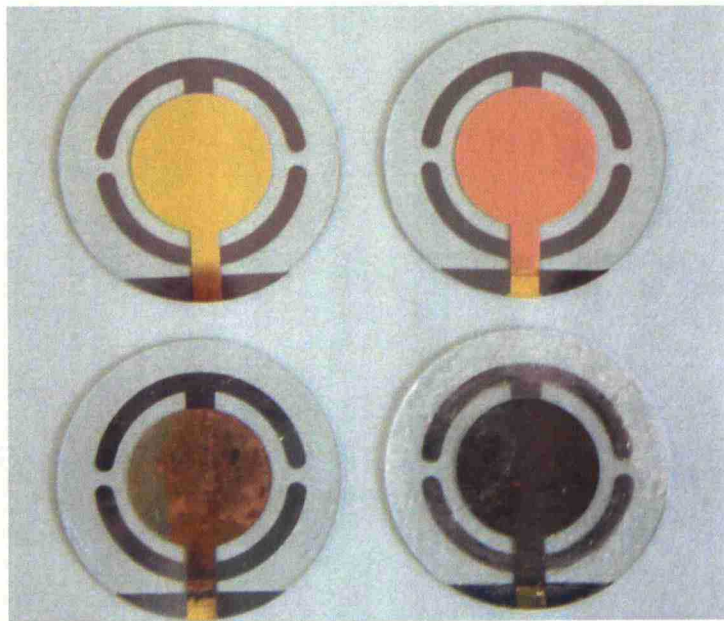
KOKEELLINEN OSA

5. KOEMATERIAALIT

Seuraavissa kappaleissa kuvataan diplomityön tutkimuksissa käytetyt näytteet ja liuokset sekä niiden valmistus.

5.1. Näytteet

Diplomityön tutkimuksissa käytettiin näytteinä Stanford Research Systemsin valmistaman QCM 200 Quartz Crystal Microbalance -mikrokidevaa'an 5 MHz:n Cr/Au kvartsikiteitä (kuva 5).



Kuva 5. Mikrokidevaa'an kiteitä. Vasemmassa yläkulmassa pinnoittamaton kide, oikeassa yläkulmassa kuparilla pinnoitettu kide. Alhaalla pinnoitetut kiteet massanmuutoskokeen jälkeen.

Kvartsikiteet ovat tasomaisia ja niiden ylä- ja alapuoli ovat yhdensuuntaisia. Vaihtelu yhdensuuntaisuudessa on alle 1 μm . Kiteiden paksuus on 331 μm . Kiteen pinnan kultaelektrodien paksuus on 100 – 1000 nm. Kiteen ja kullan välissä on 2 – 20 nm

kromikerros parantamassa kullan tarttumista kiteeseen. Kiteen kultapinnasta on liuoksen kanssa kontaktissa $1,37 \text{ cm}^2$. [StanfordResearchSystems 2005]

Kvartsikiteiden kultapinnalle saostettiin sähkökemiallisesti kuparia kuparisulfaattirikkihappoliuoksesta (Cu_2SO_4 , H_2SO_4) vakiovirtaa käyttämällä. Pinnoituksessa mikrokidevaa'an mittapää kytkettiin työelektrodiksi ja kuparilevy vastaelektrodiksi. Pinnoitteen teoreettiseksi paksuudeksi haluttiin $2,5 \text{ }\mu\text{m}$. Käytettäessä virrantiheyttä $2,5 \text{ mA/cm}^2$ laskettiin Faradayn lain avulla tarvittavaksi pinnoituksen ajaksi 272 sekuntia.

Osa kvartsikiteiden kuparipinnoista hapetettiin ilma-atmosfäärissä kuivausuunissa lämpötiloissa $75\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ ja $95\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$. Kyseiset lämpötilat eivät vaikuta kvartsikiteen ominaisuuksiin, sillä vasta lämpötilan $537 \text{ }^\circ\text{C}$ yläpuolella tapahtuu kvartsin faasimuutos ja sen pietsosähköinen aktiivisuus häviää [Stanford Research Systems 2005]. Hapetusajat olivat 24 h, 3 vrk ja 7 vrk.

5.2. Liuokset

Korroosiotutkimuksissa käytettiin yksinkertaistettua synteettistä pohjavettä (Allard), jonka kemiallinen koostumus on esitetty taulukossa 2. Allard-vesi valmistettiin taulukossa 3 esitetyistä kemikaaleista.

Taulukko 2. Yksinkertaistetun Allard-veden koostumus [Heinonen 2002], ionien konsentraatiot ovat mmol/l.

pH	Na^+	Ca^{2+}	Cl^-	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}
8.4	2.287	0.285	1.370	0.1	1.487	0.1

Taulukko 3. Allard-veden valmistukseen käytetyt kemikaalit ja niiden määrät.

Kemikaali	mg/l	Valmistaja
NaCl	46.8	Merck 1.06404.5000
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	41.9	J.T.Baker 0504
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	24.7	Riedel-deHaen 13142
NaHCO_3	124.9	Merck 6329

Kvartsikiteen pinnoittamiseen kuparilla käytettiin kuparisulfaatti-rikkihappoliuosta. Pinnoitusliuosta valmistettiin 1000 ml. Liuokseen käytettiin 180 grammaa kidevedellistä kuparisulfaattia ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, J.T.Baker 0104) ja 25 ml 95-97 % rikkihappoa (H_2SO_4 , Fluka 84721) sekä tislattua vettä.

Sykliisessä voltammetriassa (DSCV) käytettiin 6 M natriumhydroksidiliuosta (NaOH Fluka 71694). Sitä valmistettiin 1000 ml, jossa NaOH-pitoisuus oli 240 g/l.

6. TUTKIMUSMENETELMÄT JA –LAITTEET

Kuparin oksidikerrosten karakterisointiin käytettiin kvartsikidemikrovaakaa, syklistä voltammetriaa (Double Sweep Cyclic Voltametry, DSCV), pyyhkäisyelektronimikroskooppia (SEM), röntgendiffraktiota ja atomivoimamikroskooppia (AFM). Eri näytteille tehdyt pinnan karakterisoinnit on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Pinnan karakterisoinnin tutkimukset eri menetelmillä

Näyte (Cu)	DSCV	SEM pinta-analyysi	SEM viiva-analyysi	SEM topografiakuva	AFM
vastapinnoitettu				x	x
hapetettu 75-80 °C, 1vrk	x	x		x	
hapetettu 75-80 °C, 3vrk	x				
hapetettu 75-80 °C, 7vrk	x				
hapetettu 95-100 °C, 1vrk	x				
hapetettu 95-100 °C, 3vrk	x				
hapetettu 95-100 °C, 7vrk	x	x	x	x	
hapetettu 95-100 °C, 7vrk*	x	x		x	

*näyte on ollut hapetuksen jälkeen massanmuutoksokokeessa (Allard kaasufaasi, 80 °C 12h)

DSCV:llä ja SEMin pinta-analyysillä tutkittiin hapettettujen näytteiden oksidikerrosten kemiallista koostumusta ja paksuutta. SEM-kuvista tutkittiin hapettuneiden pintojen topografiaa. AFM:llä mitattiin vastapinnoitetun kuparin pinnankarheus ja tutkittiin pinnoituksen tasalaatuisuutta.

Hapettuneen oksidipinnan ominaisuuksien vaikutusta massanmuutokseen tai pinnan ohenemaan kaasufaasissa tutkittiin kvartsikidemikrovaalla. Massanmuutosmittaukset tehtiin taulukossa 5 esitetyille näytteille.

Taulukko 5. Näytteet, joille tehtiin massanmuutosmittaukset. 2007 on merkitty niille näytteille, joille oli mitattu tulokset jo vuonna 2007 [Aromaa, Schmachtel *et al.* 2008]

Näyte (Cu)	Liuos	T (°C)	Upotus	Kaasufaasi
vastapinnoitettu	Allard	25	x	-
vastapinnoitettu	Allard	80	x	x
vastapinnoitettu	Allard + 1000 ppm Cl ⁻	80	x	2007
vastapinnoitettu	Allard + 5000 ppm Cl ⁻	80	x	2007
vastapinnoitettu	Allard + 10 000 ppm Cl ⁻	80	x	2007
vastapinnoitettu	Allard + 20 000 ppm Cl ⁻	80	x	2007
hapetettu 75-80 °C, 1vrk	Allard	80	x	x
hapetettu 75-80 °C, 3vrk	Allard	80	x	x
hapetettu 75-80 °C, 7vrk	Allard	80	x	x
hapetettu 95-100 °C, 1vrk	Allard	80	x	x
hapetettu 95-100 °C, 3vrk	Allard	80	x	x
hapetettu 95-100 °C, 7vrk	Allard	80	x	x

6.1. Kvartsikidemikrovaaka

Kuparin korroosiotutkimuksissa käytettiin kvartsikidemikrovaakaa (QCM), koska sillä voidaan mitata massanmuutosta jatkuvasti kokeen aikana. Lisäksi laitteen tiedettiin soveltuvan kuparin korroosion tutkimiseen kaasufaasissa [Forslund 1996, Forslund 1997].

Vaaka mittaa näytteen resonanssitaajuuden muutosta kokeen aikana. Laitteeseen kuuluva tietokoneohjelmisto muuttaa mitatun taajuuden muutoksen suoraan massanmuutokseksi kaavalla (1).

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m, \quad (1)$$

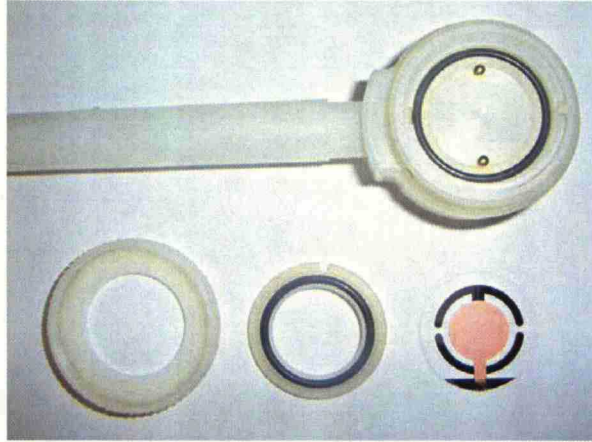
jossa Δf on mitattu taajuuden muutos Hz, Δm on massan muutos pinta-alaa kohden g/cm² ja C_f on kvartsikiteen herkkyystekijä. Tekijä on 56,6 Hz µg⁻¹ cm² 5 MHz:in kvartsikiteelle huoneen lämmössä. Vaa'alla päästään massanmuutoksen mittauksessa tarkkuuteen 1 ng/cm² [Stanford Research Systems 2005].

Vaa'alle standardoitujen kvartsikiteiden nimellinen värähtelyn taajuus on 5 MHz. Kyseinen taajuus on kiteiden perusvärähtelymuoto eli värähtelevän järjestelmän alin luonnollinen taajuus. Häiritsemättömässä tilassa kiteiden taajuus vaihtelee ± 1000 ppm sisällä niiden nimellisestä taajuudesta. Kiteiden 5 MHz taajuutta pidetään optimaalisena laboratoriokäyttöön, koska massanmuutosta voidaan mitata jopa yhden molekyylikerroksen tarkkuudella. Lisäksi tällä taajuudella saavutetaan stabiili värähtely useimmissa viskooseissa ympäristöissä (viscous media) [Stanford Research Systems 2005].

Kokeissa käytetty Stanford Research Systemsin valmistama Quartz Crystal Microbalance –laitteisto koostui Digital Controller QCM200-ohjainlaitteesta, QCM25-kidevärähtelijästä ja mittapäästä (kuva 6 ja kuva 7).

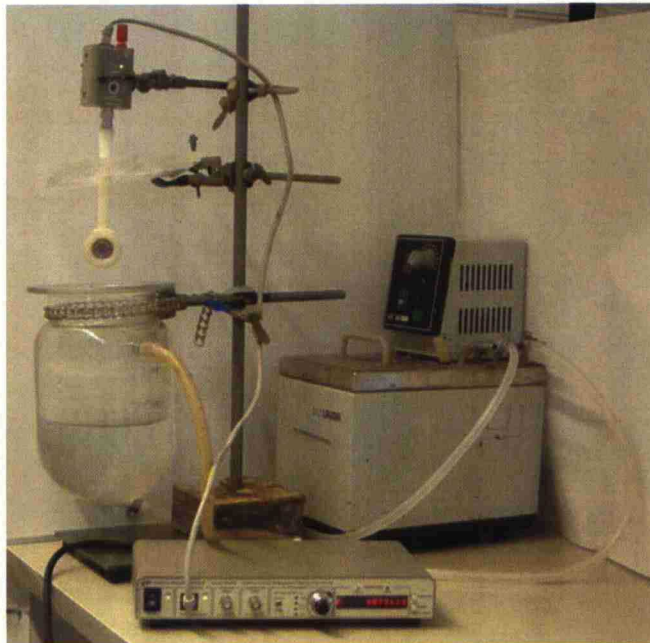


Kuva 6. Quartz Crystal Microbalance –kvartsikidemikrovaaka. Takana ohjauslaite ja edessä kidevärähtelijä, johon on kiinnitetty mittapää.



Kuva 7. Kvartsikidemikrovaa'an mittapään osat ja kuparilla pinnoitettu kvartsikide

Kuparin korroosionopeuden mittaamiseksi ydinpolttoaineen loppusijoituksen alkuvaihetta vastaavassa tilanteessa kvartsikidemikrovaa'an mittapää laitettiin lämmitettävään lasikennoon, jossa oli 300-900 ml tutkittavaa liuosta. Mittapää oli joko upotuksessa tai ilmatilassa. Kenno yhdistettiin lämpöhauteeseen (kuva 8). Kenno oli avoinna ilmaan, millä varmistettiin hapettavat olosuhteet. Laitteistolla mitattiin vastapinnoitetun kuparipinnan ja lämpötiloissa 75-80 °C ja 95-100 °C 1-7 vuorokauden ajan hapetettujen kuparipintojen massanmuutosta upotuksessa ja kaasufaasissa taulukossa 5 esitetyissä lämpötiloissa ja liuoksissa.



Kuva 8. Massanmuutuskokeissa käytetty koelaitteisto. Vaa'an mittapää joko upotettiin lämpöhauteeseen lämmitettyyn koeliuokseen tai asetettiin sen yläpuolelle kaasufaasiin.

Massanmuutosmittauksien tuloksista laskettiin korroosionopeus eri ympäristöissä piirtämällä niistä kuvaaja: massanmuutos ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) ajan funktiona (s). Kuvaajasta määritettiin lineaariselta osalta kulmakerroin k , josta laskettiin korroosionopeus vuodessa ($\mu\text{m}/\text{v}$) kaavalla (2).

$$\frac{k \cdot 10^{-2} \cdot t}{\rho}, \quad (2)$$

mssä t on vuosi sekunteina (31 536 000 s) ja ρ oli negatiivisen kulmakertoimen tapauksessa kuparin tiheys ja positiivisen kulmakertoimen tapauksessa oletetun reaktiotuotekerroksen tiheys.

6.2. Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM)

Pyyhkäisyelektronimikroskopian perustana on näytteen pinnan pyyhkäisy hyvin kapealla (n. 10 nm) elektronisuihkulla, joka tuotetaan vakuumissa luomalla elektronilähteenä toimivan katodin ja elektroneja vastaanottavan anodin välille suuri potentiaaliero (0.1 - 3 kV). Tätä potentiaalieroja kutsutaan kiihdytysjännitteeksi. Koska anodissa on reikä, se ei vastaanota kaikkia elektroneja, vaan osa elektroneista ohjautuu elektronitykkiin. Siellä elektronit suunnataan ja fokusoidaan linjauskelan, kondensorilinsin, objektiiviapertuurin ja poikkeutuskelojen avulla näytteeseen. Elektronisuihkun ja näytteen vuorovaikutuksesta syntyy useita signaaleja: toisioelektroneja (SE), takaisinsironneita elektroneja (BSE) ja röntgensäteilyä (fotoneina). Näitä kaikkia voidaan käyttää näytteen karakterisoimiseen. Näytteen pinnasta poistuvia elektroneja (SE, BSE) käytetään kuvanmuodostukseen ja röntgensäteilyä mikroanalyyysiin.

SEMillä voidaan tehdä ohutkalvoanalyysi eli hyvin tarkka paikallinen mikrokemiallinen alkuaineanalyysi. Ohutkalvoanalyysin pintaherkkyys on alle 1 μm syvyys- ja sivusuunnissa [Heikinheimo 2008]. Sitä voidaan käyttää mm. oksidikerrosten paksuuden (1 - 100 nm) ja koostumuksen määrittämiseen. Oksidikerrosten paksuuden ja oksidien stoikiometrian määrittämisen tarkkuus vaihtelee välillä 5 - 20 %. Tarkkuuteen vaikuttavat tutkimusongelman monimutkaisuus, näytteen rakenne, kiihdytysjännitteen arvo,

kokeellinen k-suhteiden mittauksen tarkkuus ja oksidikerroksen tiheyden arvo ja monellako eri kiihdytysjännitteellä mittaukset tehdään [Willich 1992].

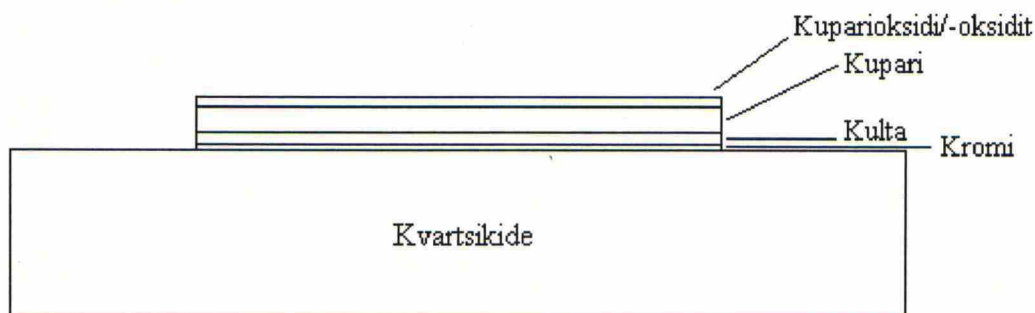
Ohutkalvoanalyysi tehdään mittaamalla SEMin elektronisuihkun näytteestä herättämää karakteristista (kullekin alkuaineelle tyypillisen) röntgensäteilyä. Epäelastisen sironnan aiheuttama karakteristinen säteily syntyy, kun elektronisuihkun elektroni törmää näytemateriaalin atomin sisäkuorella olevaan elektroniin ja sysää sen pois. Tällöin atomi virittyy ja syntynyt tyhjä paikka täyttyy välittömästi atomin ylemmän kuoren elektronilla. Törmäyksessä vapautuu energiaa röntgenfotonin muodossa. Tämä syntyvä röntgensäteily havaitaan SEMin ilmaisimella.

Ohutkalvoanalyysissä mitataan näytteestä syntyvän röntgensäteilyn intensiteetti usealla eri kiihdytysjännitteellä ja verrataan sitä puhtaan alkuaineen intensiteettiin kyseeseen tuleville alkuaineille. Verrannosta saadaan k-suhde. Eri pisteistä mitatut k-suhteet syötetään analyysiohjelmistoon, joka laskee kerrospaksuudet syntyneen säteilyn määrästä syvyyden funktiona. Ohjelmistoa käytettäessä tarvitaan hypoteesi tutkittavasta kalvorakenteesta. Ohutkalvoanalyysillä voidaan havaita jopa yhden atomin kerrokset. Pienin havaittavissa oleva pitoisuus ei kuitenkaan suoraan tarkoita pienintä analysoitavissa olevaa pitoisuutta. Matalammilla kiihdytysjännitteillä saavutetaan parempi pintaherkkyys sekä syvyys- että pinnan suunnassa [Heikinheimo 2008].

Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (Scanning Electron Microscope LEO 1450) tutkittiin hapetettujen näytteiden pintoja ja oksidikerrosten kemiallista koostumusta ja paksuutta. Poikkileikkausnäytettä tutkittiin mittaamalla takaisin siroavia elektroneja (BSE) haluttua viivaa pitkin. BSE-kuvasta nähdään mahdolliset epähomogeenisuudet pinnan tuntumassa. Kuva muodostuu siten, että mitä tiheämpää materiaali on, sitä vaaleampana se näkyy. Poikkileikkausnäytteestä tehtiin myös viiva-analyysi, jolloin saatiin selville kuparin ja hapen intensiteettien muutokset.

Ohutkalvoanalyysi tehtiin kiteille, joita oli hapetettu lämpötilassa 75 - 80 °C 1 vrk, lämpötilassa 95 - 100 °C 7 vrk. Lisäksi analyysi tehtiin kiteelle, jota oli hapetettu lämpötilassa 95 - 100 °C 7 vrk ja joka oli tämän jälkeen ollut massanmuutoksokokeessa

(Allard-veden yläpuolella, 80 °C 12 h). Ohutkalvoanalyysissä käytettiin kvartsikidenäytteen rakenteesta hypoteesia, joka on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Periaatekuva kvartsikidenäytteen rakenteen hypoteesistä.

Kromikerroksen paksuudeksi kvartsikiteen pinnalla oletettiin 2-20 nm, kultakerroksen paksuudeksi 100-1000 nm, kuparin 2500 nm ja oksidikerroksen tai -kerrosten paksuudeksi 10-1000 nm.

Tutkimuksissa käytettiin kiihdytysjännitteitä 5, 7,5 ja 10 kV, joilla mitattiin jokaisesta näytteestä 10 pistettä. Aluksi näytteille määritettiin k-suhde eli näytteestä mitattu intensiteetti verrattuna puhtaan kuparin intensiteettiin ($K\alpha$). Eri pisteistä mitatut k-suhteet syötettiin STRATAGem-ohjelmaan [SAMx 2008], joka laski oksidikerrosten paksuudet. Kuparin oksidin (CuO) tiheydeksi oletettiin 6.40 g/cm^3 .

6.3. Syklovoltametria (Double Sweep Cyclic Voltammetry)

Syklovoltametriassa (DSCV) näytettä polarisoidaan lineaarisesti vuorotellen anodiseen ja katodiseen suuntaan kahden potentiaaliarvon välillä. Tutkimus aloitetaan polarisoimalla hapettunutta kuparipintaa ensin katodiseen suuntaan alkupotentiaalista -0,7 V potentiaaliin -1,6 V oksidikerrosten pelkistämiseksi, minkä jälkeen palataan anodiseen suuntaan takaisin alkupotentiaaliin. Oksidikerrokset pelkistyvät ensimmäisessä katodisessa pyyhkäisyssä, CuO potentiaalialueella -1,0...-1,1 V ja Cu_2O potentiaalialueella -1,3...-1,5 V. Katodisen pyyhkäisyyn taustatason määrittämiseksi polarisaatioajo suoritetaan toistamiseen [Nakayama 2001].

Oksidikerrosten paksuudet voidaan laskea vähentämällä katodisen pyyhkäisyn taustatason virta kuparioksidien pelkistymisen virrasta, jolloin saadaan kulunut virta I oksidikerroksen pelkistymiselle eri hetkillä t . Kahden peräkkäisen hetken välillä kulunut sähkömäärä Q_{1-2} voidaan laskea yhtälöllä (3).

$$Q_{1-2} = (It)_{1-2} = \frac{I_2 + I_1}{2} \cdot (t_2 - t_1) \quad (3)$$

Pelkistymiseen kulunut sähkömäärä $Q_{\text{pelkistys}}$ saadaan laskemalla eri hetkien väliset sähkömäärät yhteen. Sähkömäärästä voidaan laskea reagoinut ainemäärä n Faradayn lain avulla yhtälöllä (4).

$$n = \frac{(It)_{\text{pelkistys}}}{zF} = \frac{Q_{\text{pelkistys}}}{zF}, \quad (4)$$

missä z on elektronien määrä yksikköreaktiossa ja F on Faradayn vakio.

Kun reagoinut ainemäärä tiedetään, voidaan reagoinut massa m laskea yhtälöllä (5).

$$m = n \cdot M, \quad (5)$$

jossa M on moolimassa.

Kun reagoinut massa m ja materiaalin tiheys ρ tiedetään, saadaan yhtälöllä (6) tilavuus V .

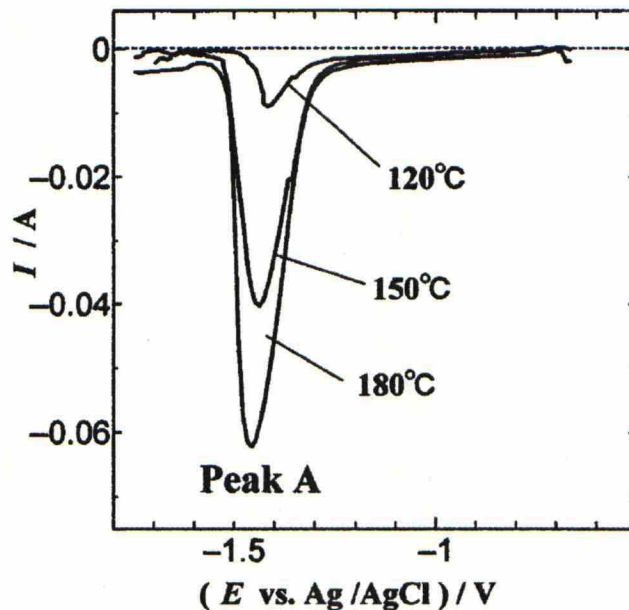
$$V = \frac{m}{\rho} \quad (6)$$

Edellisestä saadaan oksidikerroksen paksuus d yhtälöllä (7).

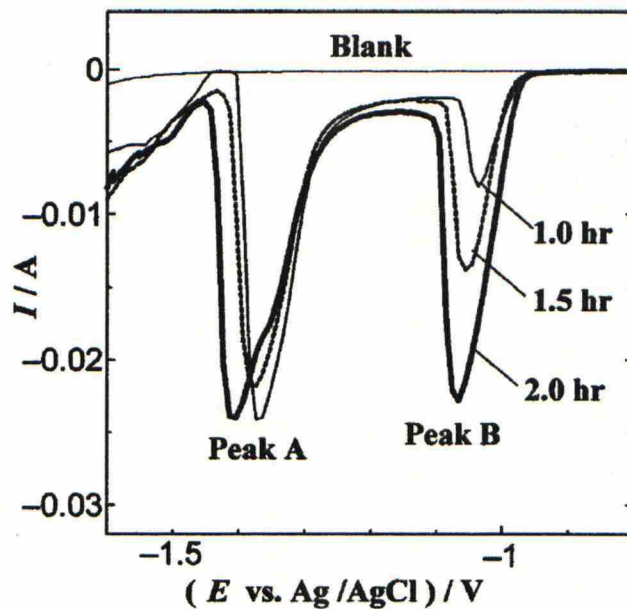
$$d = \frac{V}{A}, \quad (7)$$

jossa A on reagoivan kuparin pinta-ala.

Hapetuksessa käytettävän lämpötilan ja ajan kasvattaminen kasvattaa kuparioksidikerrosten paksuutta. Tällöin pelkistämiseen kuluu enemmän virtaa ja virta-potentiaalikuvaajassa havaittava piikki kasvaa (kuva 10 ja kuva 11).



Kuva 10. DSCV:llä mitatut Cu_2O (Peak A) pelkistämisen kuvaajat eri lämpötiloissa 8 tuntia ilma-atmosfäärissä hapetetuille kuparinäytteille. Pyyhkäisyn nopeus on ollut $0,1 \text{ V s}^{-1}$ [Nakayama 2001].



Kuva 11. Kuvaajat kuparioksidien pelkistymisestä. Peak A on Cu_2O ja Peak B on CuO . Näytteet on esikäsitelty upottamalla ne $0,3 \text{ M NaHCO}_3$ -liuokseen, minkä jälkeen niitä on lämmitetty ilma-atmosfäärissä 0-2 h lämpötilassa 80°C (RH 90%). Pyyhkäisyn nopeus on ollut $0,1 \text{ V s}^{-1}$ [Nakayama 2001].

Mittauksissa käytettiin EG&G PARC 273 potentiostaattia ja M342 SoftCorr II-ohjelmaa. Työelektrodina käytettiin kvartsikidemikrovaan mitta-anturia. Referenssielektrodina toimi Radiometerin REF201 Ag/AgCl-elektrodi ja vastaelektrodina platina.

6.4. Röntgendiffraktio

Mittauksia oksidikerrosten karakterisoimiseksi tehtiin myös Philips θ - 2θ röntgendiffraktometrillä. Röntgendiffraktio perustuu sähkömagneettisen säteilyn aaltoluonteeseen ja hilarakenteesta heijastuvien tasoaaltojen interferenssiin.

Laitetta ohjataan XPert Industry-ohjelmalla ja tulosten analyysi suoritetaan XPert HighScore Plus-ohjelmistolla. Laitteessa käytetään Cu-röntgenputkea, kiihdytysjännitettä 40 kV ja emissiovirtaa 30 mV. Putken emittoiman säteilyn aallonpituus oli 1,541874 Å. Mittauksia tehtiin 2θ -kulmavälillä 20-80° ja 28-80°. Mittauksen askel oli 0.02° ja aika askelta kohden 2 s tai 1,5 s.

6.5. Atomivoimamikroskoopi

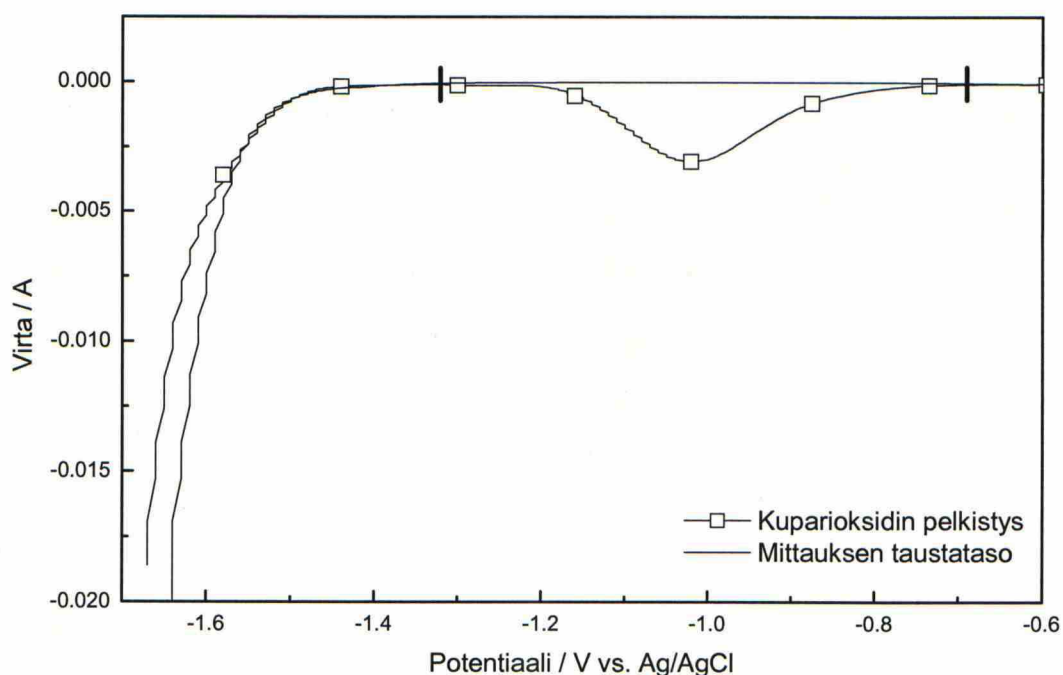
Vastapinnoitetun kuparipinnan pinnankarheutta (Ra) ja pinnan tasalaatuisuutta tutkittiin Park Systems XE-100 atomivoimamikroskoopilla (AFM). Kuvat näytteiden pinnoista otettiin kontaktitilassa eli siten, että mittakärki koskettaa näytettä. Kuvien käsittelyyn ja analysointiin käytettiin Park Systems XEI -ohjelmaa. Samalla ohjelmalla analysoitiin myös viiva- ja alueanalyysitiedot. Mittauksia tehtiin kolmelle vastapinnoitetulle kuparipinnalle. Alueanalyysi tehtiin jokaiselle näytteelle 100 μm x 100 μm alueelta ja viiva-analyysi 100 μm pituudelta valitun alueen suhteen sekä pysty- että vaakasuunnassa. Topografiakuva muodostettiin 10 μm x 10 μm alueesta.

7. KOETULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

Tulokset ja niiden tarkastelu esitetään tutkimusmenetelmittäin. Aluksi käydään läpi oksidikerrosten karakterisoinnin tulokset ja lopuksi esitetään massanmuutoskokeiden tulokset.

7.1. Syklovoltametria (Double Sweep Cyclic Voltammetry)

DSCV-tutkimuksessa hapettunutta kuparipintaa polarisoitiin katodiseen suuntaan alkupotentiaalista -0,7 V potentiaaliin -1,6 V, minkä jälkeen palattiin anodiseen suuntaan takaisin alkupotentiaaliin. Oksidikerrosten paksuudet voidaan laskea vähentämällä kunkin oksidin pelkistymisen potentiaalialueelta jälkimmäisen katodisen pyyhkäisyn virrasta ensimmäisen katodisen pyyhkäisyn virta eli kuparioksidien pelkistyminen (kuva 12).



Kuva 12. Esimerkki DSCV-mittauksen analyysistä. Näytettä on hapetettu lämpötilassa 100 °C 7 vrk ennen mittausta. Kuvaajaan on piirretty DSCV-mittauksen polarisaatiot katodiseen suuntaan. Kuvassa CuO:n pelkistymisen alue on erotettu pystyviivoin.

Kuparioksideista CuO pelkistyy ensimmäisessä katodisessa pyyhkäisyssä potentiaali-alueella -1,0...-1,1 V ja Cu₂O potentiaali-alueella -1,3...-1,5 V. Mittauksissa havaittiin selvät piikit CuO:lle, kun taas Cu₂O:lle ei havaittu piikkejä. On todennäköistä, että CuO-kerroksen alla on ollut kerros Cu₂O:ta, sillä huoneenlämpötilaa korkeammissa lämpötiloissa kuparin pinnalle muodostuu kaksiosainen oksidikerros, jonka sisempi kerros on Cu₂O:a ja ulompi kerros on CuO:a [Seo 2005]. On mahdollista Cu₂O-kerros on ollut niin ohut, ettei sitä havaittu DSCV:llä.

Taulukossa 6 on esitetty näytteille mittaustuloksista kaavoilla 3 - 7 lasketut kuparioksidikerrosten paksuudet. Vakiolämpötilassa oksidikerroksen paksuus kasvaa, kun hapetus aika kasvaa. Vakioajalla oksidikerroksen paksuus kasvaa, kun lämpötila kasvaa. Korroosiokokeessa oksidikerroksen paksuus kasvaa edelleen.

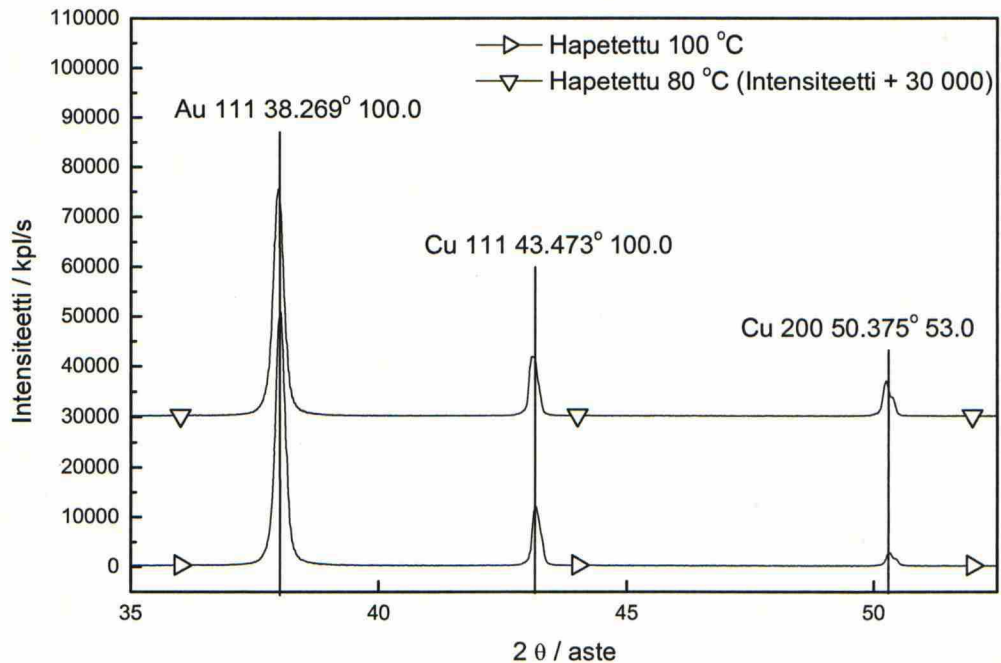
Taulukko 6. DSCV-mittausten tulokset ilma-atmosfäärissä hapetetuille näytteille.

Näyte (Cu)	Kuparioksidikerroksen CuO paksuus (nm)
hapetettu 75-80 °C, 1 vrk	4
hapetettu 75-80 °C, 3 vrk	8
hapetettu 75-80 °C, 7 vrk	12
hapetettu 95-100 °C, 1 vrk	11
hapetettu 95-100 °C, 3 vrk	15
hapetettu 95-100 °C, 7 vrk	28
hapetettu 95-100 °C, 7 vrk*	92
*näyte on ollut hapetuksen jälkeen massanmuutos- kokeessa (Allard kaasufaasi, 80 °C 12h)	

7.2. Röntgendiffraktio

Ensimmäinen mittaus tehtiin 2θ-kulmavälillä 20-80°. Mittauksen askel oli 0.02° ja aika askelta kohden 2 s. Tällöin havaittiin 2θ-kulmassa 26,6° kvartsille (SiO₂) suuri intensiteetti-peakki. Jotta tältä vältyttiin, käytettiin muissa mittauksissa 2θ-kulmaväliä 28-80°. Mittauksen askel pidettiin samana ja aika askelta kohden vaihdettiin 1,5 sekuntiin.

Laite ja käytetty menetelmä eivät kuitenkaan sopineet oksidikerrosten karakterisoimiseen, sillä röntgensäteen kiihdytysjännitettä ja tulokulmaa ei voitu säätää sellaiseksi, että alle 100 nm paksuisen oksidikerroksen oksidien diffraktio havaittaisiin. Mittauksissa havaittiin kvartsin lisäksi vain kulta ja kupari (kuva 13).



Kuva 13. Eri lämpötiloissa 7 vrk hapetetuille näytteille mitattiin intensiteettiipiikit samoissa 2θ -kulmissa. Tämän havainnollistamiseksi lämpötilassa 75-80 °C hapetetun näytteen intensiteetin arvoihin on lisätty 30 000.

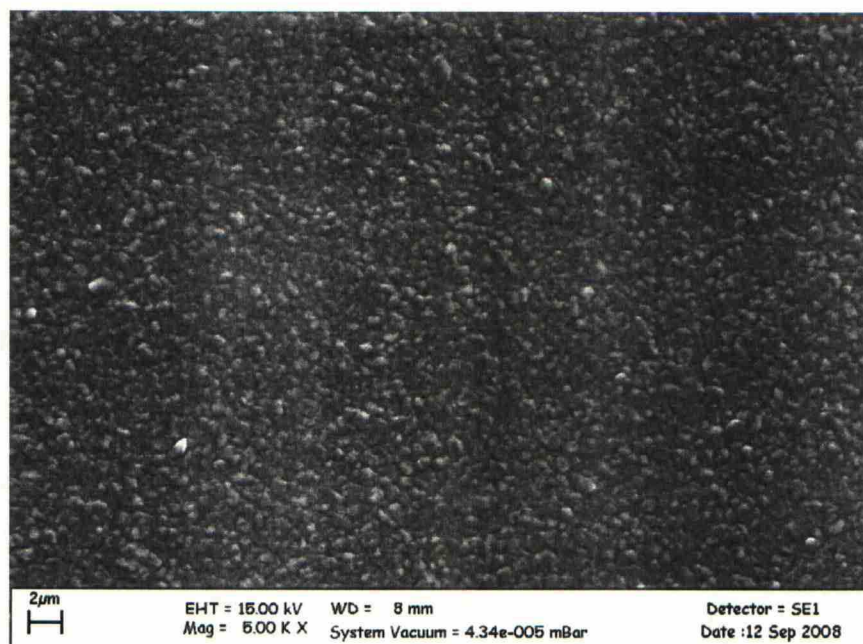
7.3. Pyyhkäisyelektronimikroskooppi

7.3.1. Kuvat kuparipinnoista eri hapetusajoilla

SEMillä otettiin SE-kuvat vastapinnoitetusta kuparipinnasta, 80 °C:ssa 24 tunnin ajan hapetetusta pinnasta, 100 °C:ssa 7 vuorokauden ajan hapetetusta pinnasta sekä hapetetusta pinnasta (100 °C, 7 vrk), jolle oltiin tehty 12 tunnin koe Allard-veden kaasufaasissa. Kiihdytysjännitteenä käytettiin 15 kV ja kuvien suurennos on 5000-kertainen. Kaikki kuvat

on otettu eri näytteistä. SEM-kuvia ei voitu ottaa kovin useita, koska kiteet vaurioituvat helposti irroitettaessa näytteenpitimestä.

Kuvasta 14 nähdään vastasaostetun kuparipinnan olevan tutkimuskohdassa kauttaaltaan tasalaatuinen. Kuvan 15 kuparipintaa on hapetettu uunissa 75-80 °C lämpötilassa vuorokausi. Pinnalla havaittavat vaaleat kiteet ovat todennäköisesti kiteytyneitä pinnoitusliuoksen jäämiä. Muutoin pinta on hyvin samankaltainen vastapinnoitetun pinnan kanssa (kuva 14).



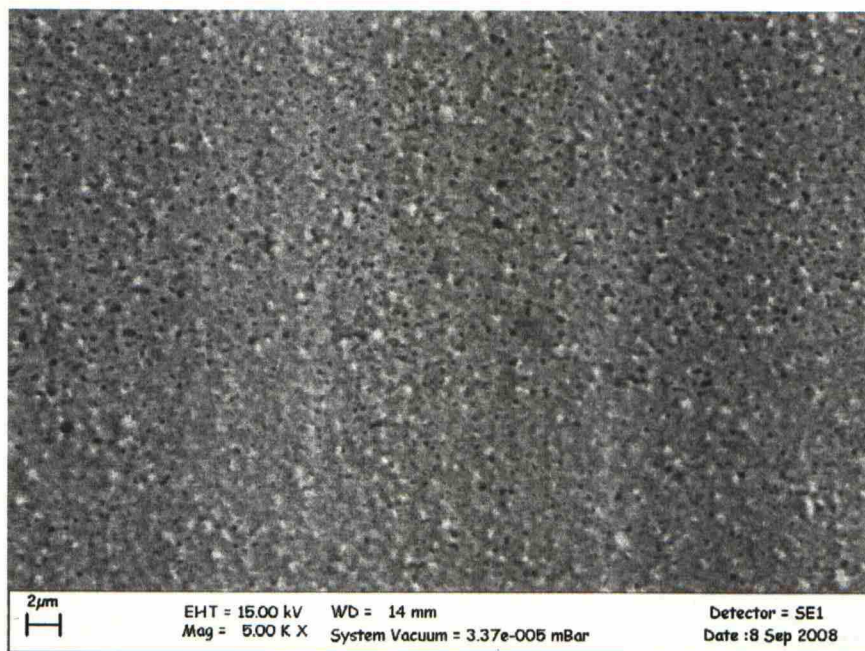
Kuva 14. SEMin SE-kuva kvartsikiteelle vastapinnoitetusta kuparista.



Kuva 15. SEMin SE-kuva kvartsikiteelle pinnoitetusta kuparista, jota on hapetettu uunissa 75-80 °C lämpötilassa vuorokausi.

Kuvan 16 kuparipintaa on hapetettu uunissa 95-100 °C lämpötilassa 7 vuorokautta. Pinta näyttää ikään kuin tasoittuneen. Kuvasta havaitaan myös huokoisuutta. Huokokset ovat mahdollisesti seurausta oksidikerroksen voimakkaammasta kasvusta vastapinnoitetun pinnan paikallisesti korkeammissa kohdissa. Tällöin vastapinnoitetussa pinnassa (kuva 14) havaittujen muuta profiilia matalampien kohtien paikalle jäisi kuoppa. Korkeammissa kohdissa oksidikerros taas kasvaisi yhtenäiseksi, mikä saisi pinnan näyttämään tasoittuneelta.

Kuvan 17 kuparipintaa on hapetettu uunissa 95-100 °C lämpötilassa 7 vuorokautta ja näyte on tämän jälkeen ollut massanmuutoskokeessa (Allard kaasufaasi, 80 °C 12h). Pinnasta ei enää havaita kuvan 15 kaltaisia kuoppia, joten oksidikerros on mahdollisesti kasvanut Allard-veden höyryssä entisestään ja havaitut kuopat ovat kuroutuneet umpeen. Tämä ei kuitenkaan ole varmaa, sillä kuvan 17 näytteestä ei ole SE-kuvaa ennen kaasufaasikoetta, vaan kuvassa 16 on eri näyte.



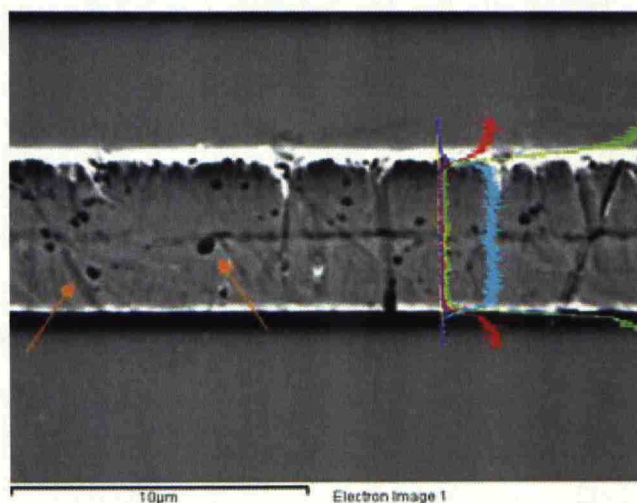
Kuva 16. SEMin SE-kuva kvartsikiteelle pinnoitetusta kuparista, jota on hapetettu uunissa 95-100 °C lämpötilassa 7 vuorokautta.



Kuva 17. SEMin SE-kuva kvartsikiteelle pinnoitetusta kuparista, jota on hapetettu uunissa 95-100 °C lämpötilassa 7 vuorokautta ja joka on tämän jälkeen ollut massanmuutoskokeessa (Allard kaasufaasi, 80 °C 12 h).

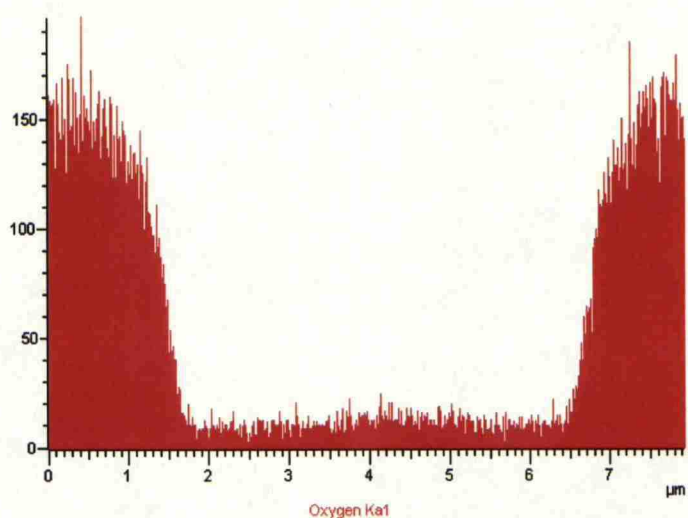
7.3.2. Viiva-analyysin tulokset

Näytteelle, jota oli hapetettu lämpötilassa 95-100 °C 7vrk, tehtiin SEMillä viiva-analyysi poikkileikkauksesta, jossa kaksi palaa on painettu vastakkain kuparoiduilta pinnoiltaan ja tehty siitä poikkileikkaushie. Kuvassa 18 on esitetty BSE-kuva näytteestä ja viiva-analyysien kohdista. Kuvassa havaitaan epätasaisuuksia sävyeroina hieen pinnalla. Tiheät aineet, kuten kulta, näkyvät kuvassa vaaleana. Tummat kuoppamaiset ja viivamaiset kohdat kuvassa (esimerkit merkitty oransseilla nuolilla) voivat johtua kuparipinnoitteen epätasalaatuisuudesta. Toisaalta ne ovat myös voineet aiheutua poikkileikkaushietä valmistettaessa.



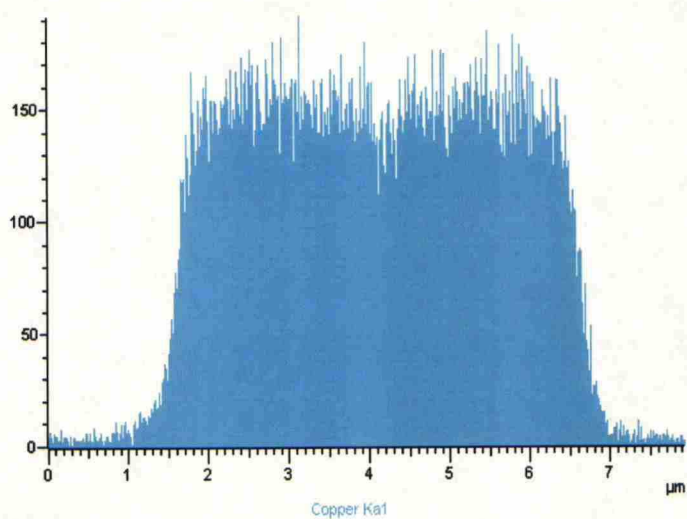
Kuva 18. SEMin poikkileikkauskuva (BSE) näytteestä, joka on valmistettu kvartsikidemikrovaan halkaistusta kiteestä painamalla kuparipinnat vastakkain. Värilliset viivat osoittavat kohdat, joista eri alkuaineiden viiva-analyysit on tehty. Oranssit nuolet havainnollistavat mahdollisia epätasalaatuisuuksia kuparipinnoitteessa.

Hapen viiva-analyysissä (kuva 18 ja kuva 19) havaitaan voimakas intensiteetti poikkileikkauksenäytteen reunoilla. Tämä johtuu kiteen kvartsin (SiO_2) hapestä. Sen sijaan poikkileikkauksenäytteen keskellä ei havaita taustakohinasta poikkeavaa hapen intensiteetin paikallista kasvua. Kuparin oksidikerros on niin ohut, ettei hapen määrä ylitä viiva-analyysin analyysirajaa.



Kuva 19. Hapen intensiteetin muutos kuvassa 18.

Johtopäätöstä tukee kuparin viiva-analyysi (kuva 20), jossa ei havaita kuparin intensiteetin paikallista laskua poikkileikkausnäytteen keskellä.



Kuva 20. Kuparin intensiteetin muutos kuvassa 18.

7.3.3. Ohutkalvoanalyysin tulokset

Taulukossa 6 on esitetty ohutkalvoanalyysin tulokset eri näytteiden CuO-kerroksen paksuudesta. Ensimmäisessä sarakkeessa oksidikerroksen paksuus on laskettu näytteistä kiihdytysjännitteillä 5, 7,5 ja 10 kV mitatuista 10 pisteestä k-suhteiden keskiarvon perusteella. Toiseen sarakkeeseen valittiin näytteistä kiihdytysjännitteillä 5, 7,5 ja 10 kV mitatuista 10 pisteestä jokaiselle kiihdytysjännitteelle k-suhde, jonka arvoparin p%-summa on lähinnä 100 %-arvoa. Oksidikerroksen paksuus laskettiin näiden keskiarvon perusteella. CuO:n tiheydeksi oletettiin $6,40 \text{ g/cm}^3$.

Taulukko 7. Ohutkalvoanalyysillä mitatut kuparioksidikerrosten (CuO) paksuudet.

Näyte (Cu)	CuO (nm)	CuO (nm)
	ka. 30 pistettä	ka. 3 pistettä
hapetettu 75-80 °C, 1 vrk	-	14.6
hapetettu 95-100 °C, 7 vrk	38.9	36.1
hapetettu 95-100 °C, 7 vrk*	57.0	60.3

*näyte on ollut hapetuksen jälkeen massanmuutuskokeessa (Allard kaasufaasi, 80 °C 12h)

Näytteen, jota oli hapetettu lämpötilassa 75 - 80 °C vuorokausi, 30 mittapisteen keskiarvoa ei voitu käyttää, koska kuparin mittaustulokseksi saatiin yli 100 p-%. Tämä tarkoittaisi, että näytteessä on enemmän kuparia kuin kuparin referenssinäytteessä.

Analyysissä havaittiin joissakin näytteissä tai saman näytteen eri pisteissä arseenia (As), klooria (Cl) ja rikkiä (S). Ne jätettiin oksidikerrosten karakterisoinnissa huomioimatta. Vaikka mitattujen epäpuhtauksien määrät olivat pieniä, niiden sulkemisesta karakterisoinnin ulkopuolelle seuraa todennäköisesti vähäinen virhe tuloksiin. Virhettä tuloksiin aiheuttaa myös, jos kuparikerros ei ole tiiviydeltään 100 %. Kuparin tiiviyyttä ei erikseen tutkittu ja vain yhdestä näytteestä tehtiin poikkileikkauskuva (kuva 17). Koska poikkileikkausnäytteen valmistus on voinut vaurioittaa pintaa, kuvan perusteella ei voida tehdä kuparikerroksen tiiviyydestä johtopäätöksiä.

Ohutkalvoanalyysin tulokset ovat odotusten mukaisia, sillä oksidikerros kasvaa hapetuslämpötilan ja -ajan kasvaessa. Lisäksi kerros on kasvanut entisestään Allard-veden

kaasufaasissa. Tulokset ovat myös samaa suuruusluokkaa DSCV:llä mitattujen oksidikerrosten paksuuksien kanssa. Tulokset on kuitenkin mitattu yksittäisistä näytteistä ja tilastollisen tarkkuuden saavuttamiseksi olisi tarvittu lisää mittauksia samanlaisista näytteistä ja useammilla kiihdytysjännitteillä, mikä ei diplomityön resursseissa ollut mahdollista.

7.4. Atomivoimamikroskooppi

Atomivoimamikroskoopilla tehtiin jokaiselle näytteelle alueanalyysi $100\ \mu\text{m} \cdot 100\ \mu\text{m}$ alueelta, josta mitattiin pinnankarheusarvo R_a (taulukko 8).

Taulukko 8. Vastapinnoitettujen kuparipintojen R_a -arvot alue-analyysillä mitattuna,

Näyte	R_a -arvo (μm)
1	0,045
2	0,045
3	0,043

Alueanalyysien R_a -arvojen keskiarvona saatiin vastapinnoitetun kuparipinnan karheuden arvoksi $R_a = 0,04433\ \mu\text{m}$ eli $R_a \approx 44\ \text{nm}$.

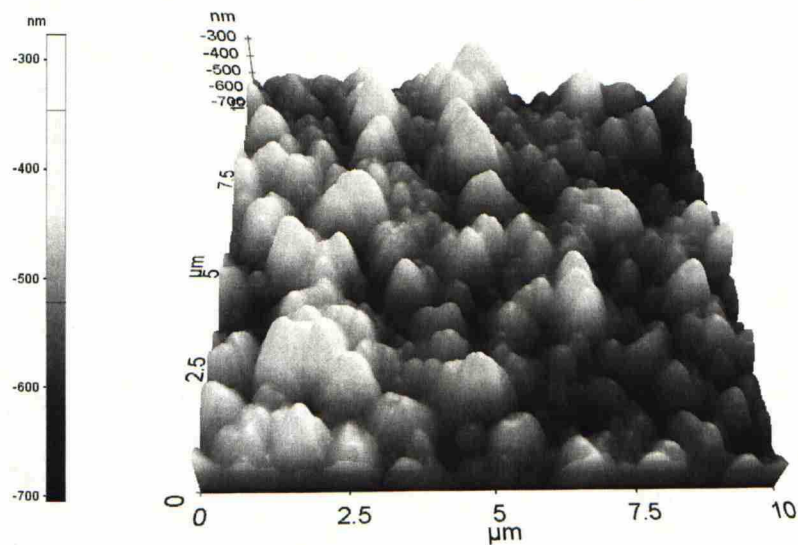
Pinnankarheuden arvo mitattiin myös atomivoimamikroskoopin viiva-analyysillä. Näytteille tehtiin kaksi toisiaan vastaan kohtisuoraa viiva-analyysiä $100\ \mu\text{m}$ pituudelta (taulukko 9).

Taulukko 9. Vastapinnoitettujen kuparipintojen R_a -arvot viiva-analyysillä mitattuna.

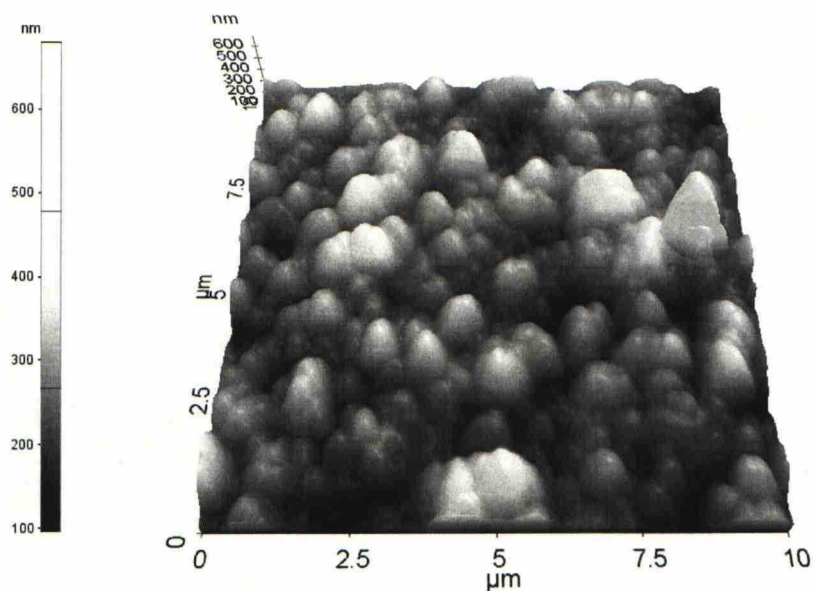
Näyte	R_a -arvo (μm)
1A	0,038
1B	0,042
2A	0,047
2B	0,049
3A	0,044
3B	0,042

Myös viiva-analyysien R_a -arvojen keskiarvona saatiin vastapinnoitetun kuparipinnan karheuden arvoksi $R_a = 0,04367\mu\text{m}$ eli $R_a \approx 44\text{ nm}$. Sähkösaostettu kuparipinta oli siis huomattavasti tasaisempi kuin kapselin pinnakarheudeksi määritetty $R_a = 12,5\mu\text{m}$.

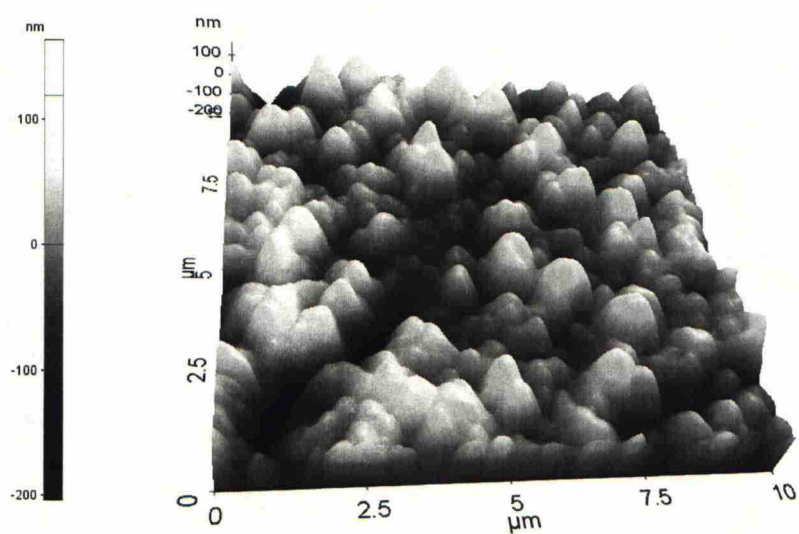
Pinnankarheuden lisäksi tutkittiin pinnoitteiden tasalaatuisuutta. Viiva- ja alueanalyysien perusteella pinnoitteissa ei esiintynyt suurta keskinäistä vaihtelua. Tulosta tukivat myös topografiakartat pinnoista (kuvat 21-23).



Kuva 21. Vastapinnoitetun kuparin topografiakartta (Näyte 1).



Kuva 22. Vastapinnoitetun kuparin topografiakartta (Näyte 2).



Kuva 23. Vastapinnoitetun kuparin topografiakartta (Näyte 3).

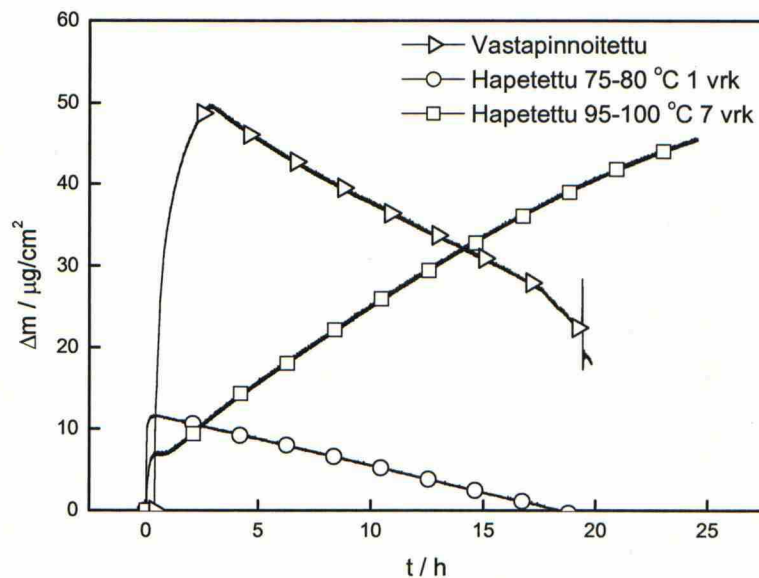
Kuvien 21 - 23 topografiakartoista nähdään, että vastapinnoitetut kuparipinnat ovat μm -mittakaavassa heterogeenisiä. Keskenään pinnat ovat kuitenkin hyvin samankaltaisia ja näytteiden valmistusmenetelmää voidaan pitää tasalaatuisena.

7.5. Kvartsikidemikrovaaka

Vastapinnoitetuille ja ilma-atmosfäärissä hapetetuille kuparinäytteiden massanmuutoksia Allard-vedessä ja sen kaasufaasissa mitattiin kvartsikidemikrovaaka'alla.

7.5.1. Massanmuutoskokeiden tulokset

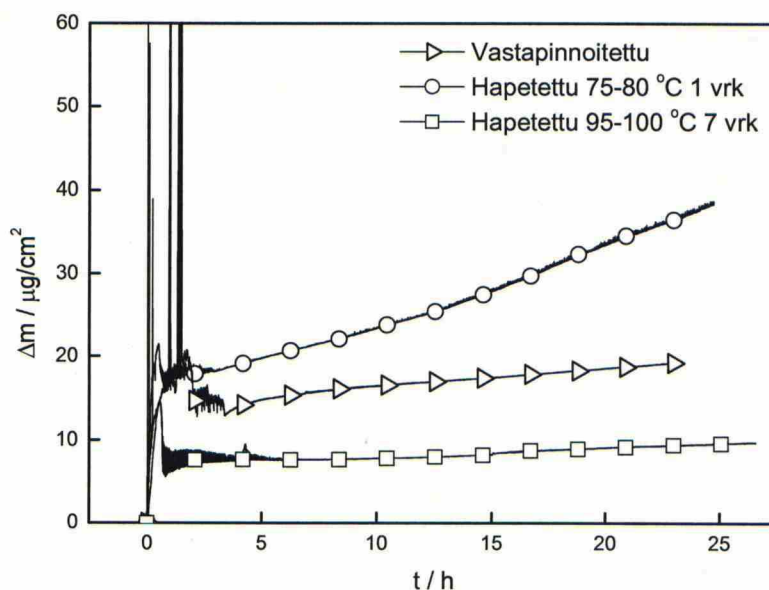
Lämpötilaltaan 80 °C Allard-veteen upotetun vastapinnoitetun kuparipinnan massan kasvu oli hyvin voimakasta ensimmäisten 2,5 tunnin aikana (kuva 24). Tämän jälkeen massankasvu muuttui massanhäviöksi. Lämpötilassa 75-80 °C vuorokauden ajan hapetetulla näytteellä massa kasvoi aluksi, mutta tilanne muuttuu alle tunnissa massan häviöksi. Lämpötilassa 95-100 °C 7 vuorokauden ajan hapetetun näytteen massa taas kasvoi hitaammin ja muutos pysyi kasvuna koko kokeen ajan.



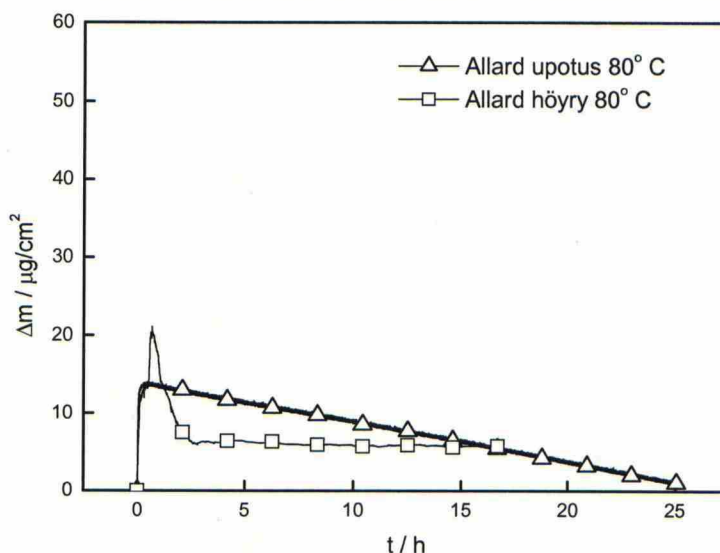
Kuva 24. Vastapinnoitetun ja ilma-atmosfäärissä ennen koetta hapetettujen kuparinäytteiden massanmuutos ajan suhteen Allard-vedessä ($T = 80\text{ °C}$).

Kuvasta 25 nähdään, että altistettaessa näytteet upotuksen sijaan Allard-veden 80 °C kaasufaasiin, niiden käyttäytyminen on lähempänä toisiaan. Voimakkainta massan kasvu on lämpötilassa 75 - 80 °C vuorokauden ajan hapetulla näytteellä. Näytteen, jota on hapetettu lämpötilassa 95 - 100 °C 7 vuorokauden ajan, ja vastapinnoitetun näytteen

massanmuutokset tasaantuvat ensimmäisten 5 tunnin jälkeen hyvin samankaltaisiksi. Kuvassa 26 on verrattu lämpötilassa 75-80 °C vuorokauden ajan hapetetun näytteen massanmuutosta, kun näyte on joko upotettu 80 °C Allard-veteen tai altistettu sen kaasufaasiin. Kuvasta nähdään, että kaasufaasissa näytteen massanmuutos oli vähäistä kokeen alun 2,5 tunnin aikana tapahtuneen massan kasvun jälkeen. Upotusaltistuksessa massa kasvoi alussa alle tunnin ajan, minkä jälkeen muutos kääntyi massan häviöksi.

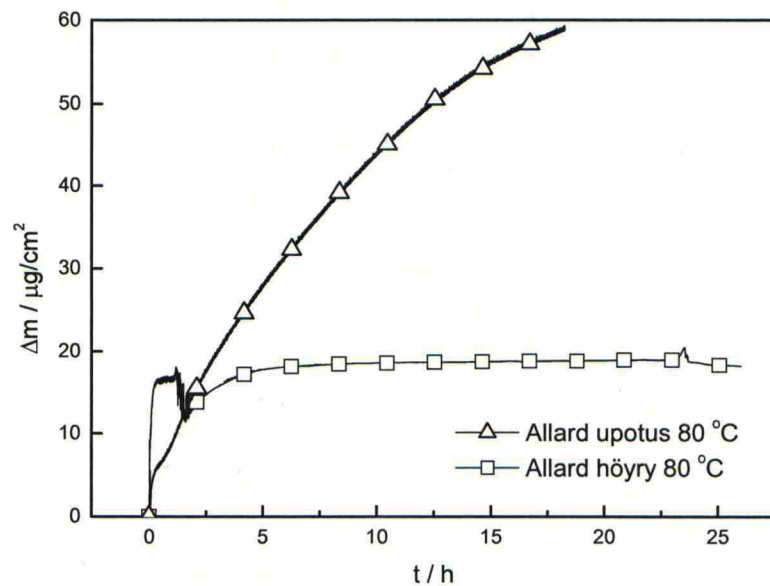


Kuva 25. Vastapinnoitettujen ja ilma-atmosfäärissä ennen koetta hapetettujen kuparinäytteiden massanmuutos ajan suhteen Allard-veden kaasufaasissa ($T = 80^\circ\text{C}$).



Kuva 26. Lämpötilassa 75-80 °C 1 vrk hapetun näytteen massanmuutos 80 °C Allard-vedessä ja sen kaasufaasissa.

Sama vertailu on tehty myös lämpötilassa 95-100 °C vuorokauden ajan hapetetuille näytteille (kuva 27). Kuvasta nähdään, että kaasufaasissa näytteen massanmuutos oli jälleen vähäistä kokeen alun 2,5 tunnin aikana tapahtuneen massan kasvun jälkeen. Upotusaltistuksessa massan kasvu taas jatkui koko kokeen ajan.

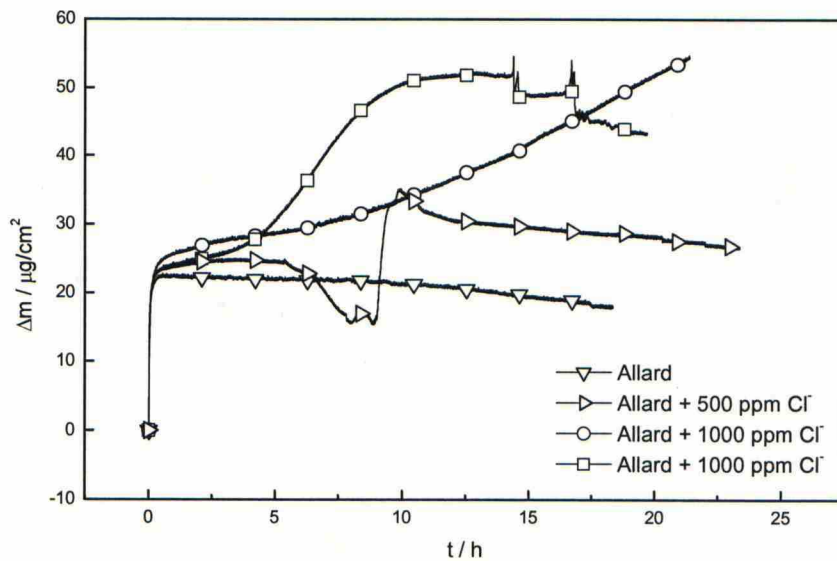


Kuva 27. Lämpötilassa 95-100 °C vuorokauden ajan hapetun näytteen massanmuutos 80 °C Allard-vedessä ja sen kaasufaasissa.

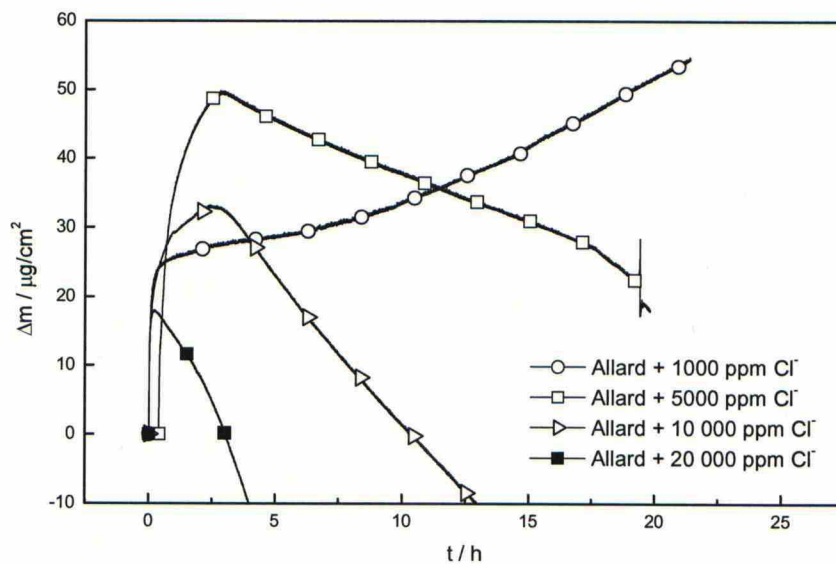
Työssä tutkittiin myös kloridien (Cl^-) määrän vaikutusta vastapinnoitetun kuparipinnan käyttäytymiseen, kun näyte on upotettuna 80 °C Allard veteen (kuva 28 ja 29). Allard-veteen tehtiin 500-20000 ppm kloridi-ionilisäykset. Allard-veden kloridikonsentraatio ilman lisäyksiä on 48,6 ppm. Kloridit lisättiin natriumkloridina (NaCl). Kuvista 28 ja 29 nähdään, että kaikkien näytteiden massa kasvoi kokeen ensimmäisen tunnin aikana. Tämän jälkeen pelkkään Allard-veteen upotetun kuparin massa kääntyi hyvin hitaaseen laskuun.

Kuvasta 28 huomataan, että 500-1000 ppm kloridi-ionilisäyksillä kuparin massan muutos ei tasaantunut joko kasvuksi tai häviöksi. Allard-vedessä, johon oli lisätty 500 ppm Cl^- ioneja, kupari käyttäytyi kokeen ensimmäiset 5 tuntia pelkkään Allard-veteen upotetun kuparin tavoin. Tämän jälkeen massan hidas kasvu kääntyi massan häviöksi, kunnes kokeen jatkuttua 8 tuntia tapahtui äkillinen massan kasvu, joka myöhemmin tasaantui massan hitaaksi laskuksi. Ensimmäisessä mittauksessa, jolloin Allard-veteen oli lisätty 1000 ppm klorideja massa kasvoi koko kokeen ajan. Toisessa samanlaisessa mittauksessa

massa kasvoi aluksi edellistä voimakkaammin, mutta kääntyi sitten massan häviöksi. 5000-20000 ppm kloridi-ionilisäyksillä kuparin massa kääntyi alun kasvun jälkeen laskuun (kuva 29). Kloridi-lisäyksellä 20000 ppm muutos tapahtui nopeimmin ja massan häviö oli kiivainta.



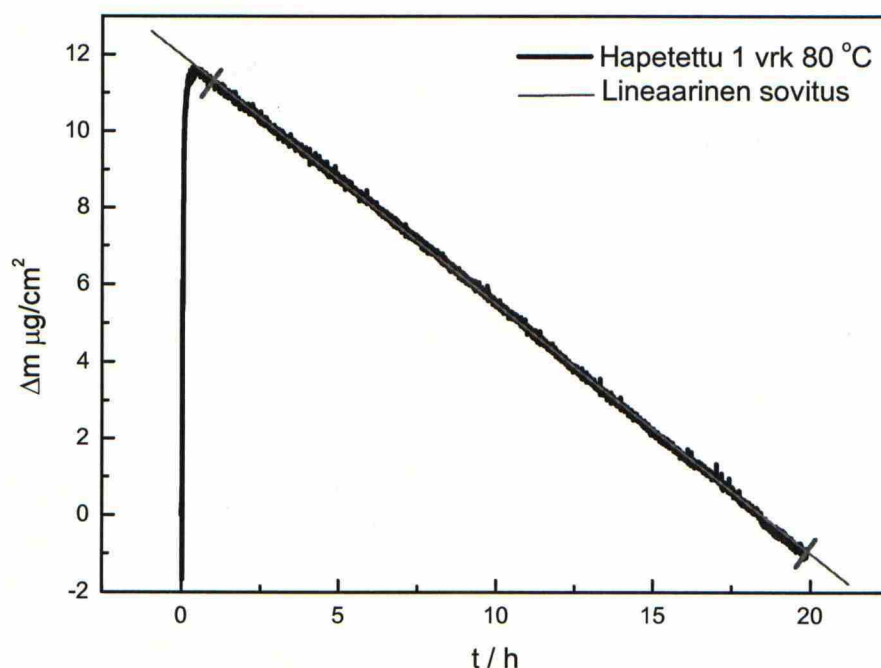
Kuva 28. Vastapinnoitettu kupari Allard-vedessä ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$), johon on lisätty 0-1000 ppm kloridi-ioneja.



Kuva 29. Vastapinnoitettu kupari Allard-vedessä ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$), johon on lisätty 1000-20000 ppm kloridi-ioneja.

7.5.2. Määritetyt korroosionopeudet

Massanmuutosmittauksien tuloksista määritettiin korroosionopeudet eri ympäristöissä piirtämällä niistä kuvaaja: massanmuutos ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) ajan funktiona (s). Kuvaajasta määritettiin lineaariselta osalta kulmakerroin k , josta laskettiin korroosionopeus vuodessa ($\mu\text{m}/\text{v}$) kaavalla (2). Kuvassa 30 on esitetty esimerkki lämpötilassa $80\text{ }^\circ\text{C}$ vuorokauden ajan hapetetun kuparipinnan massanmuutostekniikan mittaustuloksesta, jolle on tehty lineaarinen sovitus kulmakertoimen määrittämiseksi. Sovitus tehtiin Microcal Origin -ohjelmiston Linear Fit -toiminnolla. Ohjelmasta saadaan tulokseksi suoran yhtälön $y = a + bx$ kertoimet a ja b virhearvioineen. Näistä b on suoran kulmakerroin. Lisäksi ohjelma laskee korrelaatiokertoimen neliön r^2 , joka kertoo kuinka hyvin sovitettu suora kuvaa todellista massanmuutosta ajan suhteen.



Kuva 30. Lämpötilassa 80 °C 1 vuorokauden ajan hapetetun kuparipinnan massanmuutos ajan funktiona Allard-vedessä ja lineaarinen sovitus mittaustulokseen. Poikkiviivat erottavat massanmuutoksesta osan, jolta lineaarinen sovitus on tehty.

Kuvan 30 lineaarisen sovituksen r^2 -arvo on 0,99973. Sovitettu suora kuvaa todellista massan muutosta ajan suhteen yli 99 % tarkkuudella. Kaikissa sovituksissa r^2 -arvot olivat

yli 0,70. Suurimmassa osassa ne olivat yli 0,90. Sovitusten kulmakertoimet ja r^2 -arvot on esitetty taulukoissa 10 ja 11.

Taulukko 10. Massanmuutosmittaustuloksien lineaariseen osaan sovitettujen suorien kulmakertoimet ja r^2 -arvot, kun näytteet ovat olleet upotettuna liuokseen.

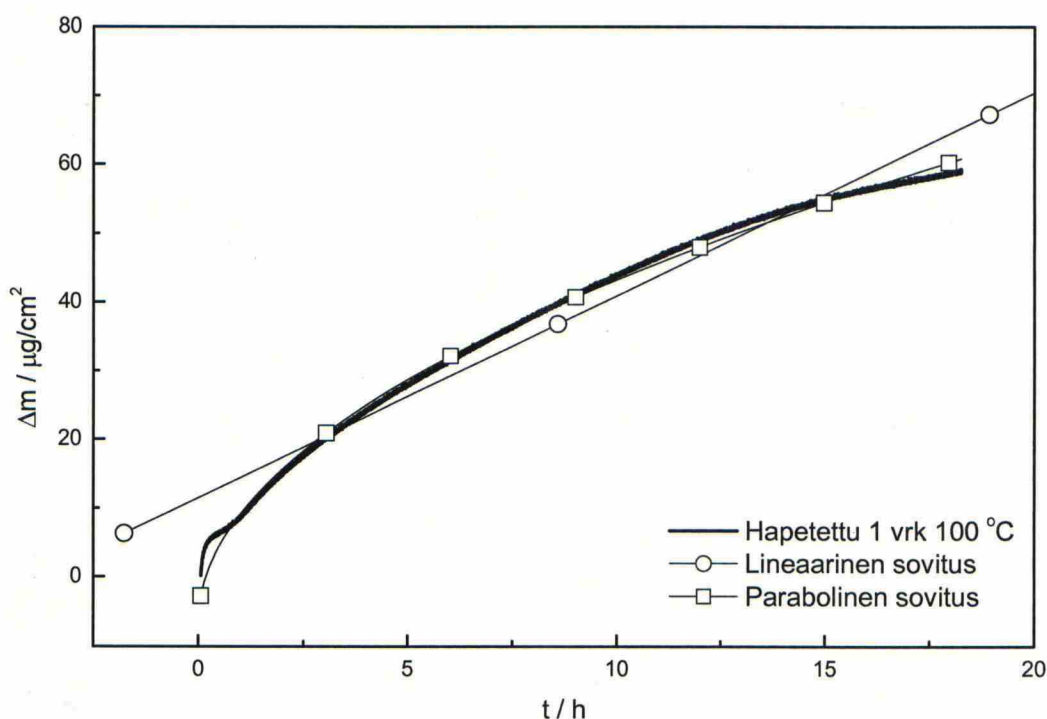
Näyte (Cu)	Liuos	T (°C)	k	r^2
vastapinnoitettu	Allard	25	-1.06E-05	0.94947
vastapinnoitettu	Allard	80	-8.52E-05	0.94486
vastapinnoitettu	Allard + 1000 ppm Cl ⁻	80	5.08E-04	0.83665
vastapinnoitettu	Allard + 2000 ppm Cl ⁻	80		
vastapinnoitettu	Allard + 5000 ppm Cl ⁻	80		
vastapinnoitettu	Allard + 10 000 ppm Cl ⁻	80		
vastapinnoitettu	Allard + 20 000 ppm Cl ⁻	80		
hapetettu 75-80 °C, 1vrk	Allard	80	-1.81069E-4	0.99973
hapetettu 75-80 °C, 3vrk	Allard	80	-2.61073E-4	0.98976
hapetettu 75-80 °C, 7vrk	Allard	80	-1.42722E-4	0.99895
hapetettu 95-100 °C, 1vrk	Allard	80	8.04802E-4	0.96496
hapetettu 95-100 °C, 3vrk	Allard	80	-1.97E-04	0.85233
hapetettu 95-100 °C, 7vrk	Allard	80		

Taulukko 11. Massanmuutosmittaustuloksien lineaariseen osaan sovitettujen suorien kulmakertoimet ja r^2 -arvot, kun näytteet ovat olleet liuoksen yläpuolella kaasufaasitilassa.

Näyte (Cu)	Liuos	T (°C)	k	r^2
vastapinnoitettu	Allard	25		
vastapinnoitettu	Allard	80		
hapetettu 75-80 °C, 1vrk	Allard	80	2.60682E-4	0.99132
hapetettu 75-80 °C, 3vrk	Allard	80	1.06127E-4	0.97474
hapetettu 75-80 °C, 7vrk	Allard	80	-1.2772E-5	0.71166
hapetettu 95-100 °C, 1vrk	Allard	80	1.00903E-5	0.93322
hapetettu 95-100 °C, 3vrk	Allard	80	1.05554E-5	0.96497
hapetettu 95-100 °C, 7vrk	Allard	80	4.5956E-4	0.99107

Kuvassa 31 on esitetty yksi esimerkki harvoin esiintyneestä parabolisesta massanmuutoksesta. Kuvasta nähdään, että lämpötilassa 100 °C vuorokauden ajan hapetetun kuparipinnan massanmuutos näyttää noudattavan parabolista nopeuslakia.

Mittaustulokseen tehdyn lineaarisen sovituksen r^2 -arvo on kuitenkin 0,96. Sovitettu suora kuvaa todellista massan muutosta ajan suhteen 96 % tarkkuudella, mitä voisi pitää hyvänä tarkkuutena. Kuitenkaan lineaarisesta sovituksesta määritettyä korroosionopeutta ei voida käyttää korroosion nopeuden ennustamiseen, sillä parabolisen kasvun tapauksessa korroosionopeus tulee pidemmällä aikavälillä yliarvioitua. Mittaustulokseen tehdyn parabolisen sovituksen r^2 -arvo on 0,99.



Kuva 31. Lämpötilassa 100 °C 1 vuorokauden ajan hapetetun kuparipinnan massanmuutos ajan funktiona Allard-vedessä ja sekä lineaarinen että parabolinen sovitus mittaustulokseen.

Korroosionopeudet laskettiin kvartsikidemikrovaaja'alla mitatuista massanmuutoksista yhtälön (2) mukaan. Jos määritetty kulmakerroin oli negatiivinen käytettiin yhtälössä (2) kuparin tiheyttä $\rho_{\text{Cu}} = 8.96 \text{ g}/\text{cm}^3$. Positiivisen kulmakertoimen tapauksessa oletettiin massan kasvun johtuvan pääosin kuparioksidin (CuO) muodostumisesta ja yhtälössä käytettiin tiheyttä $\rho_{\text{CuO}} = 6.315 \text{ g}/\text{cm}^3$. Oletus tehtiin DSCV:n ja SEMin pinta-analyysi

mittaustulosten perusteella. Korroosionopeudet eri ympäristöissä ja eri näytteille on esitetty taulukossa 12. Talukon 12 tulosten perusteella korroosio on yleensä voimakkaampaa upotusrasituksessa kuin kaasufaasissa. Kuparin pinnalle muodostunut oksidikerros voi upotusrasituksessa kiihdyttää kuparin reaktioita ympäristönsä kanssa.

Taulukko12. Korroosionopeudet eri ympäristöissä ja eri näytteille

Näyte (Cu)	Liuos	T (°C)	Upotus (µm/v)	Kaasufaasi (µm /v)
vastapinnoitettu	Allard	25	0.53	-
vastapinnoitettu	Allard	80	4.26	3.19
vastapinnoitettu	Allard + 1000 ppm Cl ⁻	80	17.86	-5.07
vastapinnoitettu	Allard + 2000 ppm Cl ⁻	80	-1.39	-
vastapinnoitettu	Allard + 5000 ppm Cl ⁻	80	-14.78	3.85
vastapinnoitettu	Allard + 10 000 ppm Cl ⁻	80	-37.66	4.10
vastapinnoitettu	Allard + 20 000 ppm Cl ⁻	80	-109.81	14.71
hapetettu 75-80 °C, 1 vrk	Allard	80	-9.04	13.02
hapetettu 75-80 °C, 3 vrk	Allard	80	-13.04	5.30
hapetettu 75-80 °C, 7 vrk	Allard	80	-7.13	-0.45
hapetettu 95-100 °C, 1 vrk	Allard	80	40.19	0.50
hapetettu 95-100 °C, 3 vrk	Allard	80	9.85	0.53
hapetettu 95-100 °C, 7 vrk	Allard	80	22.95	1.60

8. JOHTOPÄÄTÖKSET

Kuparin yleisen ja paikallisen korroosion nopeudeksi käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoitustilassa on arvioitu 0,5 - 3,5 nm/v. Konservatiivisena arviona yleiselle korroosiolle on pidetty nopeutta 40 nm/v. Paikallisen korroosion konservatiivisena nopeusarviona pidetään 13 - 180 nm/v [Pastina & Hellä 2006].

Aiemmissa tutkimuksissa on ennustettu, että kapselin pinnan lämpötilan ollessa n. 50 °C korroosionopeus on noin 0,06 - 0,27 µm/v. Jos pinnan lämpötila nousee lähemmäs 100 °C:ttä, korroosionopeus nousee 0,6 - 2,7 µm/v. [Pastina & Hellä 2006] Taulukosta 12 nähdään, että 75 - 80 °C 1 - 7 vuorokauden ajan hapetettujen näytteiden korroosionopeudet upotuksessa ovat noin kolminkertaisia nopeuteen 0,6 - 2,7 µm/v nähden. Taulukosta 12 nähdään myös, että lämpötilassa 95 - 100 °C 1 - 7 vuorokauden ajan hapetettujen näytteille mitattiin upotuksessa massan kasvu, jonka nopeus oli 10 - 40 µm/v.

Pidettäessä ilma-atmosfäärissä hapetettuja näytteitä synteettisen pohjaveden yläpuolella 80 °C:ssa kaasufaasissa vain lämpötilassa 75 - 80 °C 1 - 3 vuorokautta hapetettujen näytteiden oksidikerros kasvoi. Kasvunopeus oli noin 5 - 10 µm vuodessa. Muiden hapetettujen näytteiden tulokset olivat lähellä toisiaan ja vaihtelivat ohenemanopeudesta 0,5 µm/v kasvunopeuteen 1,5 µm/v. Suuruusluokaltaan vastaava tulos saatiin myös 25 °C synteettiseen pohjaveteen upotetulle näytteelle.

Vastapinnoitetun kuparipinnan oksidikerros kasvoi nopeudella 3 - 4 µm/v 80 °C synteettiseen pohjaveteen upotettuna ja sen kaasufaasissa. Kloridilisäyksellä 1000 ppm oksidikerros kasvoi upotuksessa nopeudella 18 µm/v, mutta kaasufaasissa samalla Cl⁻-pitoisuudella pinta oheni nopeudella 5 µm/v. Upotuksessa kloridilisäykset 2000 - 20000 ppm muuttivat massanmuutoksen suunnan kasvusta ohenemaksi. Suurimmalla lisäyksellä 20000 ppm oheneman ennusteeksi saatiin 110 µm/v. Kaasufaasissa tilanne oli jälleen päinvastainen upotukselle ja 5000 - 20000 ppm kloridilisäyksillä oksidikerrokset kasvoivat nopeudella 4 - 15 µm/v.

Konservatiivisena arviona yleiselle korroosiolle on pidetty nopeutta $0,04 \mu\text{m/v}$. Taulukosta 12 nähdään, että sähkökemiallisesti kvartsikiteen pinnalle saostetulla kuparille mitattiin yli satakertaisia nopeuksia. Toisaalta tehdyt kokeet olivat kestoltaan enintään vuorokauden mittaisia ja todennäköisesti niiden perusteella tehdyt korroosionopeudet ovat yliarvioituja. Tarvittaisiinkin pidempiä kokeita, jotta selviäisi pysähtyykö lineaarinen massanmuutos tai muuttuuko se hitaammaksi pidemmän ajan kuluttua. Lisäksi saataisiin lisää tietoa eri liuoskonsentraatioiden ja kaasufaasin sekä upotuksen vaikutuksesta massanmuutokseen pidemmällä aikavälillä.

Kvartsikidemikrovaaka toimi kokeissa luotettavasti ja sopisi todennäköisesti myös pidempiin kokeisiin. Sitä ohjaavaan tietokoneohjelmaan tulisi kuitenkin tehdä muutoksia, jotta mittausdataa kertyisi kokeiden pituuteen nähden järkevä ja normaaleilla laskentaohjelmilla käsiteltävissä oleva määrä.

Kaasufaasissa kondenssin alla korroosio ei tulosten perusteella ole voimakkaampaa kuin upotusrasituksessa. Työssä mitattujen tulosten perusteella ei kuitenkaan voida sulkea pois mahdollisuutta, että yleisen korroosion nopeus olisi loppusijoituksen alkuvaiheessa huomattavasti konservatiivisena pidettyä arviota $0,04 \mu\text{m/v}$ suurempaa. Voimakkaampaa korroosiota voi esiintyä sekä upotuksessa että kondenssain alla kaasufaasissa.

9. YHTEENVETO

Tässä diplomityössä tutkittiin kuparikapselin korroosiota ydinpolttoaineen loppusijoituksen alkuvaiheessa. Suomessa ja Ruotsissa on tarkoitus sijoittaa käytetty ydinpolttoaine noin 420 metrin syvyyteen peruskallion kapseleissa, joiden sisin osa on valurautaa ja ulompi osa on erittäin puhdasta ja hapetonta (Cu-OF), johon mikroseostetaan 30-70 ppm fosforia.

Loppusijoituksessa kuparinen kapseli ympäröidään bentoniittisavella, joka imee kosteutta ympäristöstään, vettyy ja paisuu kiinni kapselin pintaan. Ennen vettymistä kuparikapselin pinnan ja bentoniitin välillä on ohut kaasutila. Tässä kaasutilassa tapahtuu todennäköisesti liuoksen haihtumista säilytyskalon alaosassa ja liuoksen tiivistymistä onkalon yläosassa, sillä reaktorista poistettu käytetty ydinpolttoaine luovuttaa lämpöä vielä kapselointivaiheessa. Kuparikapselin pinnan lämpötilaksi on arvioitu loppusijoituksen alkuvaiheessa noin 80 °C. Yksi loppusijoitustoiminnan reunaehdoista kuitenkin on, että kapselien pintalämpötila ei saa loppusijoituksen aikana nousta 100 °C korkeammaksi. Tapahtuva haihtuminen ja tiivistyminen johtavat liuoksen epäpuhtauksien rikastumiseen kapselin yläosan pinnalle, mikä voi edistää kapselin yleistä korroosiota sekä piste- ja jännityskorroosion etenemistä. Tätä tilannetta simuloitiin kaasufaasikorroosio-tutkimuksissa. Tutkimuksia tehtiin sekä vastapinnoitetulle että hapetetulle kuparipinnalle, jotta pinnan lämpötilan vaikutusta kuparin korroosioon loppusijoituksen alkuvaiheessa voitiin tutkia. Tuloksia verrattiin upotusrasituksen tilanteseen. Lisäksi selvitettiin kloridien vaikutusta kuparin korroosioon sekä upotuksessa että kaasufaasissa.

Näytteinä käytettiin kvartsikidemikrovaa'an (QCM) kvartsikiteitä, joiden kultapinnalle saostettiin 2,5 µm kerros kuparia. Loppusijoituksessa käytettävän materiaalin mikrorakenteen vaikutus jäi tutkimusmahdollisuuksien ulkopuolelle, sillä hapettoman kuparin (Cu-OF), johon on mikroseostettu 30-70 ppm fosforia, valmistus ei ole sähkösaostamalla mahdollista. Lisäksi sähkösaostettu pinnoite ei vastaa rakenteeltaan mekaanisesti valmistettua kappaletta.

Kuparin korrosio oli voimakkaampaa upotusrasituksessa kuin kaasufaasissa. Vastapinnoitettu kupari ilman oksidikerrosta syöpyi synteettisessä pohjavedessä

nopeudella 4 $\mu\text{m/v}$. Ilma-atmosfäärissä lämpötilassa 75-80 °C 1-7 vuorokauden ajan hapettujen näytteiden kuparioksidikerros oheni lämpötilaltaan 80 °C synteettiseen pohjaveteen upotettaessa keskimäärin nopeudella 10 $\mu\text{m/v}$. Lämpötilassa 95-100 °C 1-7 vuorokauden ajan hapettujen näytteiden oksidikerros taas jatkoi kasvuaan upotuksessa nopeudella 10-40 $\mu\text{m/v}$. Useimmissa koeympäristöissä upotusrasituksen massan häviö muuttui kaasufaasissa massan kasvuksi. Paksuilla oksidikerroksilla massan kasvu oli kaasufaasissa pienempi kuin upotusrasituksessa.

LÄHDELUETTELO

- Aastrup, T., Wadsak, M. (2000). Experimental in situ studies of copper exposed to humidified air. *Corrosion Science* 42(6): 957-967.
- Andersson (2004). Status report, canister fabrication. Svensk Kärnbränslehantering AB, Technical Report TR-04-23: 109.
- Aromaa, J. (2001). Vesijohtoverkoston korroosion estäminen kalkkikivialkaloinnilla. Teknillisen korkeakoulun materiaalitekniikan ja metallurgian julkaisuja. Espoo, Teknillinen korkeakoulu 62 s.
- Aromaa, J., Schmachtel, S. & Forsén, O. (2008). Corrosion of Copper in Gas Phase in the Final Disposal of Spent Nuclear Fuel 17th International Corrosion Congress. Las Vegas, NACE: paper 3772
- Cramer, S., Covino Jr., B., Holcomb, G. (1996). Cubic model for describing the atmospheric corrosion of structural metals. 13th International Corrosion Congress. Melbourne: Paper 32
- Fontana, M. (1988). *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Book Company. 556 s.
- Forslund, M., Leygraf, C. (1996). A Quartz Crystal Microbalance Probe Developed for Outdoor In Situ Atmospheric Corrosivity Monitoring. *Journal of the Electrochemical Society* 143(3): 839-844.
- Forslund, M., Leygraf, C. (1997). In Situ Weight Gain Rates on Copper during Outdoor Exposures - Dependence on Airborne Pollutants and Climatic Parameters. *Journal of Electrochemical Society* 144(1): 113-120.
- Hedin, A. (2004). Integrated near-field evolution model for a KBS-3 repository, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (SKB).
- Heikinheimo, E. (2008). Henkilökohtainen tiedonanto. Teknillinen korkeakoulu 1.9.2008.
- Heinonen, J. (2002). Corrosion of Strands and Rebars Used in Rock Bolting. Department of Material Science and Rock Engineering, Helsinki University of Technology: 76 s.
- King, F., Ahonen, L., Taxén, C., Vuorinen, U. & Werme, L. (2001). Copper corrosion under expected conditions in a deep geologic repository. Technical Report TR-01-23. Stockholm, Svensk Kärnbränslehantering AB. 176.
- Marcos, N. (2002). Lessons from Nature - The behaviour of Technical and Natural Barriers in the Geological Disposal of Spent Nuclear Fuel. Materials Science and Rock Engineering. Espoo, Helsinki University of Technology p.

- Miller (2007). Process Report – FEPs and Scenarios for a Spent Fuel Repository at Olkiluoto. POSIVA report 2007-12.
- Nakayama, S. (2001). Voltammetric Characterization of Oxide Films Formed on Copper in Air. *Journal of Electrochemical Society* 148(11): B467-B472.
- Pastina, B. & Hellä, P. (2006). Expected evolution of a spent nuclear fuel repository at Olkiluoto. POSIVA 2006-05, Revised October 2007. Olkiluoto, Posiva Oy. 405.
- Raiko, H. (2005). Disposal Canister for Spent Nuclear Fuel – Design Report. Posiva 2005-02.
- SAMx. (2008, 2.9.2008). STRATAGem thin films analysis software, thickness determination. from <http://www.samx.com/index.html.en>.
- Säteilyturvakeskus. (31.1.2005). Kapselointi- ja loppusijoituslaitos. Katsottu: 11.11.2008. Saatavissa: http://www.stuk.fi/ydinturvallisuus/ydinjatteet/loppusijoitus_suomessa/loppusijoituslaitos/fi_FI/laitos/
- Seo, M., Ishikawa, Y., (2005). Cathodic reduction of the duplex oxide films on copper in air with high relative humidity at 60 C *Corrosion Science* 47(8): 2079-2090.
- Sosa, M., Patel, S., Edwards, M. (1999). Concentration cells and pitting corrosion of copper,. *Corrosion* 55(11): 1069-1076.
- StanfordResearchSystems (2005). Operation and Service Manual - QCM200 Quartz Crystal Microbalance Digital Controller. 106 s.
- Stratmann, M., Streckel, H., Kim, K., Crockett, S. (1990). On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-III. The measurement of polarisation curves on metal surfaces which are covered by thin electrolyte layers. *Corrosion Science* 30(6-7): 715-734.
- Szakálos, P., Hultquist, G., Wikmark, G. (2007). Corrosion of Copper by Water. *Electrochemical and Solid-State Letters* 10(11): C63-C67.
- Tanskanen, J. (2006). Laitoskuvaus 2006 Loppusijoituslaitossuunnitelmien yhteenvetoraportti. Posiva Työraportti 2006-102: 153 s.
- Tanskanen, J., Palmu, M. (2003). Laitoskuvaus 2003. Posiva Työraportti 2003-64: 136 s.
- Tomashov, N. (1964). Development of the Electrochemical Theory of Metallic Corrosion. *Corrosion* 20(1): 7-14.
- Tsuru, T., Nishikata, A., Wang, J. (1995). Electrochemical studies on corrosion under a water film. *Materials Science and Engineering A* 198: 161-168.

Tunturi, P. J. (1988). Korroosiokäsikirja. Helsinki, Suomen korroosioyhdistys SKY. 966 s.

Willich P., S. K. (1992). EPMA of Surface Oxide Films. Mikrochimica Acta - Micro and Trace Analysis Supplementum 12: 221-227.

Aalto-yliopisto
Kemiantekniikan korkeakoulu
Materiaalitekniikan laitoksen kirjasto